

Laserspektroskopische Untersuchungen
der Energieaustauschprozesse bei der Streuung
schwingungsangeregter NO-Moleküle
an einer Graphitoberfläche

DISSERTATION

der Fakultät für Physik
der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von

Holger Vach
aus Wuppertal



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554816_0097

Laserspektroskopische Untersuchungen
der Energieaustauschprozesse bei der Streuung
schwingungsangeregter NO-Moleküle
an einer Graphitoberfläche

DISSERTATION
der Fakultät für Physik
der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von

Holger Vach
aus Wuppertal

München, den 2. Februar 1987

1. Gutachter: Prof. Dr. H. Walther
2. Gutachter: Prof. Dr. H. Schrötter
- Tag der mündlichen Prüfung: 2. Juni 1987

ZUSAMMENFASSUNG

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, einen tieferen Einblick in die Dynamik der Wechselwirkung eines Gases mit einer Festkörperoberfläche unter Verwendung von laserspektroskopischen Methoden zu gewinnen. Hierzu wurden für die unimolekulare Streuung von Stickstoffmonoxidmolekülen an einer Graphitoberfläche die möglichen Energieumwandlungsprozesse zwischen den molekularen Freiheitsgraden der Translation, der Rotation und der Vibration während des Streuvorganges experimentell untersucht. Aufgrund der resultierenden Meßergebnisse konnten dann auch Rückschlüsse auf den Energieaustausch zwischen dem streuenden Molekül und den Phononen der Oberfläche gezogen werden. Experimentell wurden zu diesem Zweck mit Hilfe eines CO-Laser gepumpten Spin-Flip-Raman-Lasers die NO-Moleküle innerhalb eines Überschallmolekülstrahles in einen einzelnen Rotations-Vibrations-Zustand angeregt. Die auf diese Weise aus dem $v = 0$, $J = \frac{1}{2}$ in den $v = 1$, $J = \frac{3}{2}$ Zustand angeregten und räumlich ausgerichteten NO-Moleküle wechselwirkten anschließend mit einer wohlbekannten, sauberen Graphitoberfläche in einer UHV-Apparatur. Vor und nach der Oberflächenwechselwirkung konnten sowohl die Polarisierung als auch die Geschwindigkeits-, die Winkel-, die Rotations- und die Vibrationsverteilungen der NO-Moleküle bestimmt werden. Für diese Messungen wurde ein frequenzverdoppelter Farbstofflaser verwendet, um über resonante Zweiphotonenionisation die zustands-, zeit- und winkelaufgelösten Dichten der NO-Moleküle zu bestimmen.

Aus dem Verhältnis der NO-Dichten vor und nach der Oberflächenstreuung konnte die Überlebenswahrscheinlichkeit der vibrationsangeregten NO-Moleküle gemessen werden. In dem untersuchten Temperaturbereich von 200K bis 600K wächst die Überlebenswahrscheinlichkeit der $v = 1$ Teilchen von 75 auf 95% mit steigender Oberflächentemperatur an, d.h. Relaxationen von Vibrationsenergie in die Oberfläche oder in die molekularen Freiheitsgrade der Rotation und Translation sind – zumindest für hohe Oberflächentemperaturen – nur von untergeordneter Bedeutung. Obwohl aufgrund der IR-Anregung vor der Streuung nur der $v = 1$, $J = \frac{3}{2}$ Zustand im unteren elektronischen Grundzustand existierte, waren nach der Wechselwirkung alle Rotationsniveaus im $v = 1$ Zustand bei der elektronischen Grundzustände besetzt und entsprachen bei allen untersuchten Oberflächentemperaturen, Eingangsgeschwindigkeiten, Eingangs- und Streuwinkel.

keln immer einer Boltzmann-Verteilung, die in allen Fällen durch eine eindeutige *Rotationstemperatur* charakterisiert werden konnte. Mißt man diese Rotationstemperatur T_{rot} als Funktion der Oberflächentemperatur T_s , so findet man zunächst einen Anstieg von T_{rot} mit T_s und bei höheren Oberflächentemperaturen eine Sättigung der Rotationstemperatur. Nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ ergab sich bei der Bestimmung der Rotationstemperaturen kein Unterschied zwischen schwingungsangeregten und nicht-schwingungsangeregten Molekülen. Obwohl T_{rot} eine qualitative Abhängigkeit von der Eingangsgeschwindigkeit zeigt, ist diese Kopplung quantitativ nur von untergeordneter Bedeutung. Die IR-Anregung der NO-Moleküle bewirkte eine relativ hohe Polarisierung der schwingungsangeregten Teilchen vor der Oberfläche, diese Information über die räumliche Ausrichtung ging jedoch während des Streuprozesses verloren.

Sowohl für schwingungsangeregte als auch für nicht-schwingungsangeregte, gestreute Teilchen konnten in den gemessenen *zustandsselektiven Winkelverteilungen* deutlich zwei verschiedene Streukanäle unterschieden werden: Zum einen ein direkter, inelastischer Streuprozess, bei dem die gestreuten Moleküle eine relativ schmale Keule nahe der spekularen Streurichtung bilden und zum anderen ein Trapping-Desorptions-Prozess, bei dem die NO-Moleküle eine längere Zeit auf der Oberfläche verbringen, bevor sie die Fläche in einer Art Cosinusverteilung wieder verlassen. Während der erste Prozess besonders bei hohen Oberflächentemperaturen vorherrschte, konnten bei niedrigen Temperaturen ausgeprägte diffuse Verteilungen mit nur geringen Anteilen an inelastisch gestreuten Molekülen beobachtet werden. Alle untersuchten Winkelverteilungen sind in erster Näherung sowohl unabhängig vom Rotations- als auch vom Vibrationszustand der gestreuten NO-Moleküle. Mit Hilfe von *winkelaufgelösten, zustandsspezifischen Geschwindigkeitsmessungen* konnte ferner gezeigt werden, daß sich auch der Translationsfreiheitsgrad in erster Näherung unabhängig vom Rotations- und Vibrationszustand der gestreuten Teilchen einstellt. Spekular gestreute Teilchen besaßen dabei eine wesentlich höhere Geschwindigkeit als diffus gestreute. Darüber hinaus wuchs die Geschwindigkeit der spekulär gestreuten NO-Moleküle mit kleiner werdendem Streuwinkel, größer werdendem Einfallswinkel und ansteigender Oberflächentemperatur an. Alle erwähnten Abhängigkeiten können gut durch die Molekülwechselwirkung mit den Graphitphononen im Rahmen des Hard-Cube Modells erklärt werden.

Auch ohne vorherige IR-Anregung konnten nach der Oberfläche vibrationsan-

geregte $v = 1$ Moleküle nachgewiesen werden. Die Winkel- und Rotationsverteilungen dieser Teilchen führten zu der Folgerung, daß die so beobachteten $v = 1$ Moleküle auf zwei verschiedene Vorgänge zurückzuführen sind: Zum einen auf ein bloßes Überleben der auch im Eingangsstrahl vertretenen $v = 1$ Hintergrundmoleküle und zum anderen auf einen $v = 0 \rightarrow v = 1$ Anregungsprozeß durch die Oberfläche.

Zusammenfassend kann man also für das hier untersuchte Streusystem folgern, daß das Wechselwirkungsverhalten des Rotations-, des Vibrations- und des Translationsfreiheitsgrades nur unter der Annahme eines Beitrages der Phononen der Graphitoberfläche verstanden werden kann. Intramolekulare Energieumwandlungsprozesse zwischen den einzelnen Freiheitsgraden finden hingegen nur mit sehr kleiner Wahrscheinlichkeit statt. Man muß also in 1. Näherung von einer Entkopplung von Rotation, Vibration und Translation sprechen. In 2. Näherung konnten jedoch auch Umwandlungsprozesse sowohl von Translations- in Rotationsenergie als auch von Vibrations- in Rotationsenergie nachgewiesen werden; alle diese Prozesse spielen jedoch bei der Streuung von NO-Molekülen an Graphit nur eine untergeordnete Rolle. Schließlich sollte noch erwähnt werden, daß die hier beschriebenen Beobachtungen für das NO/Graphit System in gutem Einklang mit theoretischen Vorhersagen für die Streuung von NO an LiF-Oberflächen stehen: Erstens, die Überlebenswahrscheinlichkeit der Vibrationsenergie während der Oberflächenstreuung ist sehr hoch; und zweitens, die Schwingungsmode der Teilchen, die vibrationsmäßig deaktiviert werden, wechselwirkt in erster Näherung mit den Phononen der Oberfläche und nur in einem viel schwächeren Ausmaße mit der Rotations- und Translationsbewegung der gestreuten Moleküle. Diese Entkopplung der molekularen Freiheitsgrade sowie die Kopplung zwischen der Vibrationsmode und den Phononen liefert auch eine Interpretationsmöglichkeit für das Winkel- und Rotationsverhalten der vibrationsangeregten Teilchen, die nicht auf die vorherige IR-Anregung mit dem Spin-Flip-Raman-Laser zurückzuführen sind: Die $v = 1$ Anregung erfolgt durch die Kopplung der Vibrationsmode mit den Graphitphononen, während sich die Rotations-, Winkel- und Geschwindigkeitsverteilungen, unabhängig vom Anregungsprozeß, genauso einstellen wie für die Moleküle im Vibrationsgrundzustand.

INHALTSVERZEICHNIS

1. EINLEITUNG	1
2. DYNAMIK DER MOLEKÜL-OBERFLÄCHEN- WECHSELWIRKUNG	3
2.1. Massenspektroskopische Untersuchungen	3
2.2. Zustandsspezifische Untersuchungen	7
2.3. Ziel der Arbeit	16
3. EXPERIMENTELLER AUFBAU	17
3.1. UHV-Streukammer	18
3.2. UV-Laser System	22
3.3. IR-Laser System	26
3.4. Gesamtaufbau	39
4. MESSPRINZIP	42
4.1. IR-Vibrationsanregung	43
4.2. UV-Nachweis	48
5. ERGEBNISSE	62
5.1. Winkelverteilungen	62
5.2. Rotationsverteilungen	66
5.3. Geschwindigkeitsverteilungen	71
5.4. Polarisationseffekte	81
5.5. Überlebenswahrscheinlichkeit der Vibrationsenergie	84
5.6. Relaxationskanäle für die Vibrationsenergie	86
5.7. Vibrationsanregung durch die Oberfläche	90
6. DISKUSSION	97

1. EINLEITUNG

Wie schon Langmuir zu Beginn des Jahrhunderts bei den Untersuchungen zur katalytischen Oxidation von CO zu CO_2 in Gegenwart eines Metalls der Platin-Gruppe erkannt hatte, spielt die Wechselwirkung von Molekülen mit Oberflächen eine entscheidende Rolle zum Verständnis der heterogenen Katalyse [1]. Die meisten Untersuchungen zur Katalyse waren jedoch und sind zum Teil noch immer rein empirischer Natur : "Die Entwicklung von neuen Katalysatoren zur Beschleunigung von speziellen Reaktionen ist zu ungefähr 10% Theorie, 50% Erfahrung und Intuition und 40% empirische Optimierung" [2]. So war es zum Beispiel nötig, mehr als zehntausend verschiedene Katalysatoren zu testen, bevor das Haber-Bosch Verfahren zur Ammoniaksynthese großtechnisch eingeführt werden konnte. Der Grund für die Komplexität der meisten katalytischen Untersuchungen liegt zum Teil in einem unzureichenden Verständnis der elementaren Wechselwirkungsprozesse zwischen den reagierenden Molekülen und den zu untersuchenden Oberflächen. Aus diesem Grunde wurde besonders in letzter Zeit dem Problemkreis der Grenzflächenvorgänge intensives Interesse gewidmet. Die großen Fortschritte, die auf den Gebieten der Atom- und Molekularstrahltechnik, der Ultrahochvakuum-Technologie, der Laserentwicklung sowie in der Präparation und Charakterisierung wohldefinierter Oberflächen erzielt werden konnten, haben in vielen Fällen zu einem wesentlich besseren Verständnis der Vorgänge, die sich bei der reaktiven und der nicht-reaktiven Streuung sowie bei der Adsorption und Desorption von Molekülen abspielen, beigetragen [3]. Bei vielen dieser durchaus interessanten und zukunftsweisenden Untersuchungen mußten jedoch zur Auswertung oder zur Interpretation der Ergebnisse häufig Annahmen über die zugrunde liegenden elementaren Energieaustauschmechanismen gemacht werden, deren Überprüfung einer experimentellen Untersuchung nicht zugänglich war. So erscheint beispielsweise für die Erklärung der mehrfach beobachteten Rotationsaufheizung von an Oberflächen gestreuten Molekülen eine intramolekulare Umsetzung von kinetischer Energie in Rotationsenergie als der hauptverantwortliche Prozeß als eine überzeugende Annahme, doch kann ein solcher Energietransfer nicht das sehr vergleichbare Rotationsverhalten von thermisch desorbierenden NO -Molekülen erklären [4]. Darüber hinaus besteht besonders in letzter Zeit ein erhebliches, theoretisches Interesse an dem detaillierten Streu-

verhalten von vibrationsangeregten Molekülen, über das zur Zeit wegen der sehr niedrigen Teilchendichten relativ wenig bekannt ist [5–7]. Obwohl mittlerweile viele Einzelergebnisse zur Streuung von Molekülen an Oberflächen vorliegen, war es doch bisher noch nicht möglich, das komplette Zusammenspiel aller molekularen Freiheitsgrade während der Oberflächenstreuung an einem konkreten Beispiel umfassend zu studieren. Daher bestand das Ziel der vorliegenden Arbeit darin, unseren Einblick in die Details der Dynamik der nicht-reaktiven Molekül-Oberflächen-Wechselwirkung zu vertiefen und eine vollständige Energiebilanz bei der Wechselwirkung eines Moleküls mit einer Oberfläche unter Verwendung von laserspektroskopischen Methoden aufzustellen. Zu diesem Zwecke wurden räumlich polarisierte Stickstoffmonoxidmoleküle in einem einzelnen Rotations-Vibrations-Zustand unter Ultrahochvakuum-Bedingungen an einer Graphitoberfläche gestreut. Die möglichen Energieumwandlungsprozesse zwischen den molekularen Freiheitsgraden der Translation, der Rotation und der Vibration wurden experimentell untersucht, um Rückschlüsse über den Energieaustausch zwischen dem streuenden Molekül und den Phononen der Oberfläche während des Streuprozesses zu gewinnen.

Im folgenden soll zunächst ein kurzer Überblick über die bisher vorliegenden Resultate der nicht-reaktiven Streudynamik gegeben werden, um das Ziel der vorliegenden Arbeit deutlich abstecken zu können. Auf die technischen Einzelheiten der experimentellen Anordnung wird im dritten Kapitel dieser Arbeit eingegangen. Nach einer Erörterung der Überlegungen, die sowohl der Messung als auch der Auswertung zugrunde liegen, wird im fünften Kapitel ein Überblick über die experimentellen Ergebnisse gegeben, die dann im letzten Kapitel dieser Arbeit im Vergleich zu einigen theoretischen Überlegungen diskutiert werden.

2. DYNAMIK DER MOLEKÜL-OBERFLÄCHEN- WECHSELWIRKUNG

2.1. MASSENSPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN

Bei der Messung von Winkelverteilungen mittels schwenkbarer Quadrupolmassenspektrometer kann im allgemeinen deutlich zwischen verschiedenen Streumechanismen unterschieden werden: zum einen, einem *direkten, elastischen bzw. inelastischen Streuprozess* und zum anderen, einem *Trapping-Desorptions-Prozess*. Während letzterer weitgehend von den Einfallsparametern unabhängig ist und im allgemeinen durch diffuse, cosinusförmige Winkelverteilungen ausgezeichnet ist, verteilen sich direkt-inelastisch gestreute Teilchen innerhalb von Keulen, deren Maxima in der Nähe der spekularen Streurichtung zu finden sind. Die Wahrscheinlichkeit für den einen oder den anderen Streumechanismus ist abhängig sowohl von der Oberflächentemperatur, dem Einfallswinkel, dem Streuwinkel, der kinetischen Energie der einfallenden Teilchen als auch von der Potentialtiefe zwischen den gestreuten Partikeln und der Oberfläche. Bei der Streuung von *NO* an einer *Pt(111)*-Oberfläche ist diese Potentialtiefe mit rund 1.25 eV beispielsweise so groß, daß in allen gemessenen Winkelverteilungen – nahezu unabhängig von der kinetischen Energie der einfallenden Moleküle und der Oberflächentemperatur – eine starke Dominanz des Trapping-Desorptions-Mechanismus vorlag [8,9]. Dies traf insbesondere für niedrige kinetische Einfallsennergien und niedrige Oberflächentemperaturen zu. Untersucht man das Streuverhalten an einem System mit einer bedeutend kleineren Potentialtiefe, d.h. einer niedrigeren Desorptionsaktivierungsenergie, wie zum Beispiel bei der Streuung von *NO*-Molekülen an einer Graphitoberfläche, so findet man nach der Oberflächenwechselwirkung direkt-inelastisch gestreute Teilchen und bei kleinen Oberflächentemperaturen auch Moleküle, die einen Trapping-Desorptions-Prozess durchliefen [10]. Es konnte hier experimentell gezeigt werden, wie der diffuse, cosinusförmige Streuanteil zugunsten des spekularen, keulenförmigen Anteils mit höher werdender Oberflächentemperatur verschwindet. In guter Übereinstimmung mit den Erwartungen des Hard-Cube Modells (siehe Kapitel 6 dieser Arbeit) konnte eine Verschiebung der Streukeulenmaxima in Richtung der Oberflächennormalen beobachtet werden, wenn die Oberflächentemperatur erhöht wurde. Bei der Streuung von *NO*-Molekülen an einer *Ir(111)*-Oberfläche konnten in den Winkel- und Ge-

schwindigkeitsverteilungen deutlich Trapping-Desorptions und direkt-inelastische Streuprozesse unterschieden werden [11]. Für niedrige Oberflächentemperaturen zeigte sich eine sehr große Ähnlichkeit mit dem Streuverhalten von Xe-Atomen nach ihrer Streuung an einer Pt(111)-Oberfläche [12]: In spekularer Streurichtung wiesen die Flugzeitspektren zwei zeitlich verschiedene Maxima auf, die auf die gleichzeitige Existenz von Trapping-Desorption und direkt-inelastischer Streuung hindeuten, wobei Moleküle, die auf letzteren Prozeß zurückzuführen sind, eine wesentlich höhere Geschwindigkeit besaßen als die Teilchen, die einen Trapping-Desorptions-Mechanismus durchliefen. Für supra-spekulare Streuwinkel – d.h. für Streuwinkel, die größer als der spekulare Winkel sind – dominierte deutlich der schnelle Geschwindigkeitsanteil, während in Richtung der Oberflächennormalen nur der langsame Trapping-Desorptions-Anteil, der eine Geschwindigkeitsverteilung im Gleichgewicht mit der Oberflächentemperatur zeigte, zu beobachten war. Bei der Frage, ob sich ein Einfluß der inneren Freiheitsgrade in den Winkelverteilungen der Moleküle widerspiegelt, muß man grundsätzlich das Verhalten *leichter* und *schwerer* Moleküle – bezogen auf die Masse der Oberflächenatome – unterscheiden. Da die Masse bei *leichten* Molekülen wie z.B. H_2 , HD und D_2 in der Regel sehr viel kleiner ist als die Masse der Oberflächenatome, findet man bei diesen Molekülen – genauso wie bei leichten Atomen – die Prozesse der Phononenerzeugung und -vernichtung nur mit sehr kleiner Wahrscheinlichkeit. Im Unterschied zu dem Verhalten leichter Atome muß jedoch bei den Molekülen noch zusätzlich die Rotations- und Vibrationsbewegung berücksichtigt werden. In den Fällen, bei denen die inneren Freiheitsgrade nicht verändert werden, unterscheidet sich das Streuverhalten der leichten Moleküle kaum von der typischen Beugungsstreuung der He-Atome [13]. Prinzipiell können jedoch sowohl die Rotation als auch die Vibration während der Oberflächenwechselwirkung entweder durch Umsetzung von kinetischer Energie der einfallenden Teilchen oder durch Wechselwirkung mit Phononen bzw. Elektronen angeregt werden. In der Tat war es möglich, bei der Streuung von leichten Molekülen an einer MgO(001)-Oberfläche experimentell zu zeigen, daß die Wechselwirkung mit der Oberfläche in erster Näherung vernachlässigt werden konnte und daß das Erscheinen zusätzlicher Maxima in den Winkelverteilungen auf die Umsetzung von Translations- in Rotationsenergie zurückzuführen war [14]. Ähnliche Winkelverteilungen zusammen mit Flugzeitmessungen wurden später auch für LiF(001), NaF(001) und Pt(111) Oberflächen durchgeführt [15–17]. Mit Hilfe der Geschwindigkeitsmessung war es

nunmehr möglich, simultan Rotations- und Phononenanregungen zu untersuchen. Dabei stellte sich heraus, daß neben der Rotation unter bestimmten Umständen auch *einzelne* Rayleigh Phononen angeregt werden konnten [15]. Bemerkenswert bei der Streuung von *HD*-Molekülen an einer *Pt(111)*-Oberfläche war die Möglichkeit, jedem winkelaufgelösten Streumaximum einen eindeutigen Rotationsübergang zuordnen zu können [17]. Das bedeutet also, daß es im Falle der Streuung *leichter* Moleküle möglich ist, aus den Messungen der Winkel- und Geschwindigkeitsverteilungen Rückschlüsse auf das Streuverhalten der inneren Freiheitsgrade zu machen. Diese Möglichkeit geht jedoch weitgehend verloren, sobald man das Streuverhalten *schwerer* Moleküle untersucht: Mit größer werdender Masse der einfallenden Moleküle werden Prozesse wie elastische Streuung oder inelastische Streuung unter Beteiligung nur *eines* Rayleigh Phonons zunehmend unwahrscheinlicher. Stattdessen dominieren inelastische Vielphononenstreuprozesse und Prozesse, die nicht nur die *Oberflächenphononen*, sondern auch die Phononen des gesamten Festkörpers (*Bulk*) beteiligen, den Streuvorgang. Folglich ist es nicht mehr möglich, bei dem Energieaustauschvorgang zwischen dem einzelnen Molekül und der Oberfläche davon auszugehen, daß entweder *keine* oder nur eine *sehr kleine, diskrete Zahl* von Phononen bei der Wechselwirkung erzeugt oder vernichtet werden. Deshalb ist eine eindeutige Zuordnung von Streuwinkel, d.h. Energieverlust, und Rotationsübergang wie bei den leichten Molekülen nicht mehr möglich. Ein zweiter Grund ist im wesentlichen dadurch gegeben, daß mit zunehmender Molekülmasse die Energieabstände zwischen den einzelnen Rotationsniveaus kleiner werden und folglich Maxima in den Winkelverteilungen, die einem bestimmten Rotationsübergang zugeschrieben werden könnten, winkelmäßig so nahe kommen, daß sie nicht mehr aufgelöst werden können. Besonders die Untersuchungen von Asada [18–22] belegen diese Überlegungen: Streuung von *N₂* -, *O₂* -, *NO* -, *CO* -, *CO₂* - und *CH₄* - Molekülen an einer *Ag(111)*-Oberfläche führte in allen Fällen zu breiten Streukeulen, die keinerlei Hinweise auf zustandsspezifische Streuprozesse gaben [19]. Lediglich ein Vergleich mit früheren Messungen an den Edelgasen *Ne*, *Ar*, *Kr* und *Xe* [18] führte zu der Hypothese, daß eine eventuelle Kopplung zwischen Translations- und Rotationsenergie dafür verantwortlich sein könnte, daß die Streukeulenmaxima der Moleküle eine leichte Verschiebung in Richtung der Oberflächentangente und eine Verbreiterung relativ zu denen der Atome zeigten [23]. Zusätzliche Information bezüglich des Energie- und Impulsaustausches zwischen Molekül und Phononen der Oberfläche wurde

durch die gleichzeitige Bestimmung der Molekülgeschwindigkeit nach der Streuung möglich. So wurde z.B. bei der Streuung von O_2 an W festgestellt, daß die gestreuten Moleküle eine mittlere Geschwindigkeit hatten, die kleiner war als die der einfallenden O_2 -Moleküle und daß ihre kinetische Energie geringer war, als man von Teilchen erwarten würde, die vor ihrer Desorption in thermischem Gleichgewicht mit der Oberfläche standen. Deshalb wurde gefolgert, daß die verlorene kinetische Energie mit großer Wahrscheinlichkeit in Rotationsbewegung umgewandelt wurde [24]. Um die Effektivität dieser hypothetisch angenommenen Translations-Rotations-Kopplung abzuschätzen, wurde das Problem am Beispiel der N_2 Streuung an $Ag(100)$ sowohl theoretisch als auch experimentell von Muhlhausen *et al.* untersucht [25]. Aus einem Vergleich von Experiment und Theorie schlossen die Autoren, daß sowohl die Winkel- als auch die Geschwindigkeitsverteilungen nahezu unabhängig von einer eventuellen Translations-Rotations-Kopplung sein sollten. Diese Folgerung wurde auch dadurch unterstützt, daß Streuexperimente mit atomarem Ar , d.h. keine inneren Freiheitsgrade, und molekularem N_2 zu fast identischen Winkelverteilungen führten [25]. Da eine mögliche Umsetzung von Translations- in Rotationsenergie aufgrund der kleinen Energieabstände der Rotationsniveaus – relativ zur Größe der vorliegenden, kinetischen Energien – nur zu minimalen, vielleicht nicht auflösbaren Verschiebungen der Maxima in den Flugzeitspektren führen würde, wurde auch die Möglichkeit einer Translations-Vibrations-Kopplung untersucht : Falls ein Teil der kinetischen Energie der einfallenden Moleküle zur Anregung von Schwingungsmoden gebraucht werden würde, so würde dies – wegen der Größe des nötigen Energietransfers – zu einer deutlichen Verschiebung der Geschwindigkeitsverteilungen zu langsameren Geschwindigkeiten bzw. zum Erscheinen eines zweiten, bedeutend späteren Maximums in den Flugzeitspektren führen. Experimentell wurde diese Möglichkeit für die Streuung von CH_4 -Molekülen an einer $Pt(111)$ -Oberfläche untersucht [26]. Da es mit der gegebenen Meßgenauigkeit nicht möglich war, Hinweise für eine Umsetzung von Translations- in Vibrationsenergie zu finden, folgerten die Autoren, daß die Wahrscheinlichkeit für Vibrationsanregung kleiner als 1% für das $CH_4/Pt(111)$ System sein muß. Obwohl man viel grundlegendes Wissen aus den Ergebnissen der massenspektroskopischen Untersuchungen für die Molekülstreuung an Oberflächen erwerben konnte, war es im allgemeinen nicht möglich, ein detailliertes Verständnis für die einzelnen individuellen Streukanäle, die dem Molekül im Vergleich zum Atom zur Verfügung stehen, aus

diesen Messungen abzuleiten. Aus diesem Grunde gewannen zustandsspezifische Untersuchungen der Streudynamik in letzter Zeit zunehmend an Bedeutung.

2.2. ZUSTANDSSPEZIFISCHE UNTERSUCHUNGEN

Um die Bedeutung intramolekularer Energieumwandlungsmechanismen im Vergleich zu Energieaustauschprozessen zwischen Molekül und Oberfläche bestimmen zu können, war es nötig, die Besetzungsverteilungen aller molekularen Freiheitsgrade sowohl vor als auch nach der Oberflächenwechselwirkung zu messen. Man entwickelte daher zustandsspezifische Untersuchungsmethoden, z.B. elektronenstrahlinduzierte oder laserinduzierte Fluoreszenz, Vielphotonenionisation, IR-Emissionstechniken oder IR-Anregung mit anschließendem bolometrischen Nachweis.

2.2.1. ROTATIONSVERHALTEN

Eine der ersten Untersuchungen über den Energieaustausch zwischen Oberflächenphononen und molekularer Rotation wurde von Ramesh und Marsden unter Verwendung der elektronenstrahlinduzierten Fluoreszenz vorgenommen [27]. Bei diesem Experiment befanden sich N_2 -Moleküle im thermischen Gleichgewicht mit den Wänden der sie umgebenden Vakuumkammer. Nach der Wechselwirkung der Moleküle mit einer heizbaren Nickel-, Gold-, Silber- oder Stahl-Oberfläche gelangten diese in eine zweite Kammer, in der die zustandsspezifische Untersuchung mit Hilfe eines anregenden Elektronenstrahls und eines analysierenden Czerny-Turner Gitter Spektrographen stattfand. Aus der Bestimmung der Rotationsakkommodationskoeffizienten folgerten die Autoren, daß die N_2 -Moleküle durch ihre Wechselwirkung mit einer heißen Oberfläche eine Rotationsaufheizung erfahren hatten, die jedoch erheblich kleiner war, als der Wert, den man von einer thermischen Gleichgewichtsanpassung an die Oberfläche erwartet hätte. Der Hauptnachteil dieser Versuchsanordnung bestand im wesentlichen darin, daß aufgrund der relativ schlechten Nachweiswahrscheinlichkeit in der Vakuumkammer ein N_2 -Druck von etwa 10^{-4} bis 10^{-6} hPa aufrecht erhalten werden mußte und daß daher nicht unbedingt von einer sauberen Oberfläche gesprochen werden konnte – d.h. man konnte unter diesen Druckbedingungen nicht davon ausgehen, daß die beobachteten Effekte zwingendermaßen von der Wechselwirkung mit der Oberfläche und nicht von möglichen Verunreinigungen hervorgerufen worden waren.

Um diese Ungewißheit zu vermeiden, wurden später Überschallmolekular-

strahlen verwendet, die von wohldefinierten, sauberen Oberflächen unter Ultrahochvakuum-Bedingungen gestreut wurden. Da jedoch bei derartigen Experimenten die zur Verfügung stehende Teilchenzahl schnell um viele Zehnerpotenzen absinkt, mußte auch gleichzeitig eine empfindlichere Nachweismethode verwendet werden, z.B. die Methode der laserinduzierten Fluoreszenz. Anders als bei der elektronenstrahlinduzierten Fluoreszenz werden hierbei mit schmalbandigen, durchstimmbaren Lasern in der Regel nur die Moleküle *eines einzelnen* Rotations-Vibrations-Niveaus in einen Zwischenzustand angeregt, so daß das resultierende Fluoreszenzlicht nicht von allen besetzten molekularen Niveaus, sondern nur von dem einen, durch die Laserfrequenz selektierten Zustand herrührt. Auf diese Weise erübrigt sich beim anschließenden Nachweis die spektrale Zerlegung des ohnehin relativ schwachen Fluoreszenzlichtes, so daß nun alle Untersuchungen mit einer so kleinen Teilchenzahl ausgeführt werden können, daß die Beschaffenheit der verwendeten, vorher gesäuberten und charakterisierten Oberflächen weder durch den Molekülbeschuß noch durch den in der Vakuumkammer existierenden Hintergrundsdruck während des Experimentes verändert werden kann.

Die Methode der laserinduzierten Fluoreszenz wurde zunächst von Frenkel *et al.* zur Untersuchung des Rotationsverhaltens von NO-Molekülen, die von einer NO bedeckten bzw. einer graphitierten Pt(111)-Oberfläche gestreut wurden, angewendet [28]. Hierbei war es erstmals möglich, die Besetzungsverteilung der molekularen Rotationsniveaus sowohl vor als auch nach der Oberflächenwechselwirkung direkt zu messen. Ähnliche zustandsspezifische Messungen wurden auch für die Streuung von NO-Molekülen an Graphit und an einer sauberen (d.h. heißen) Platin-Oberfläche berichtet [8, 10]. Die gemessenen Rotationsverteilungen gehorchten in allen Fällen eindeutig einer Boltzmann-Statistik, charakterisiert durch eine *Rotationstemperatur* T_{rot} . Die Bestimmung dieser Rotationstemperatur für verschiedene Oberflächentemperaturen zeigte in allen Fällen eine deutliche Aufheizung des Rotationsfreiheitsgrades durch die Wechselwirkung mit der Oberfläche: Während die Rotationsbesetzung der Moleküle vor der Oberflächenwechselwirkung durch eine Temperatur von rund 32K beschrieben werden konnte, war die Rotationstemperatur T_{rot} nach der Streuung gleich der Oberflächentemperatur T_s für niedrige T_s und wich zunehmend von dieser mit ansteigendem T_s ab, um einen Sättigungswert zwischen 250 und 450K bei hohen T_s zu erreichen. Der genaue Sättigungswert hing sowohl von der verwendeten Oberfläche als auch von der kinetischen Einfallsenegie der auftreffenden

Moleküle ab. Obwohl bei der direkt-inelastischen Streuung von NO an Graphit eindeutig gezeigt werden konnte, daß eine Umsetzung von Translations- in Rotationsenergie stattfindet, konnte doch aufgrund der Schwäche dieser Kopplung nicht geschlossen werden, daß die *gesamte* molekulare Rotationsenergie, die die Moleküle während der Oberflächenwechselwirkung gewinnen, aus der kinetischen Energie der einfallenden Teilchen stammte.

Vergleichbare Ergebnisse wurden für die Streuung von NO an $Ag(111)$ von McClelland *et al.* erzielt [29]. Auch hier folgten die gefundenen Rotationsverteilungen einer Boltzmann-Statistik und zeigten eine Rotationsaufheizung durch die Wechselwirkung mit der Oberfläche. Da jedoch nur bei relativ hohen Oberflächentemperaturen gemessen wurde, erwiesen sich die Rotationstemperaturen als nahezu unabhängig von der Oberflächentemperatur und immer kleiner als diese. Es war auch hier nicht möglich zu entscheiden, ob die Zunahme der Rotationsenergie auf eine unvollständige Anpassung an das Wärmebad des Festkörpers oder auf eine teilweise Umsetzung von Translations- in Rotationsenergie zurückzuführen war.

Ein bemerkenswertes Ergebnis wurde auch bei der Untersuchung der thermischen Desorption von zuvor auf einer $Ru(001)$ -Oberfläche adsorbierten NO -Molekülen von Cavanagh und King beobachtet: Obwohl man bei diesem Experiment wegen der langen Aufenthaltsdauer der Teilchen eine thermische Anpassung aller Freiheitsgrade an die Oberfläche erwartet hätte, stellte sich doch bei den desorbierenden Teilchen eine Rotationsverteilung ein, die zwar einer Boltzmann-Statistik gehorchte, aber durch eine Rotationstemperatur beschrieben werden mußte, die nur rund halb so groß war wie die Temperatur der Oberfläche [30].

Die Untersuchung des Streuverhaltens eines HF -Molekularstrahles an einer $LiF(001)$ -Oberfläche zeigte in den Winkelverteilungen keine Abhängigkeit vom Rotationszustand der gestreuten Teilchen [31]. Die relative Besetzung der untersuchten Rotationszustände $J = 2, 3$ und 4 ergab wiederum eine Boltzmann-Verteilung, die durch eine Rotationstemperatur beschrieben werden konnte, die immer kleiner war als die Oberflächentemperatur.

Rotationstemperaturen kleiner als die Oberflächentemperatur sind auch von Hepburn *et al.* für die inelastische Streuung von CO -Molekülen an einer $LiF(001)$ -Oberfläche [32], von Cross and Lurie für die Desorption von I_2 -Molekülen ebenfalls von einer $LiF(001)$ -Oberfläche [33] und von Mantell *et al.* für die Desorption von CO ($v = 1$)-Molekülen von einer Pt -Oberfläche [34] ex-

perimentell beobachtet worden. Bei der Streuung von NO-Molekülen an einer Cu-Oberfläche wurde von Hayden und Diebold eine Rotationstemperatur bestimmt, die bei sehr niedrigen Oberflächentemperaturen bedeutend höher war als diese und die sich für $T_r = 300K$ der Temperatur der Oberfläche annäherte [35]. Eine Rotationstemperatur von $300K$ bei $T_s = 300K$ wurde kürzlich auch für die Streuung von NH_3 -Molekülen an einer mit NH_3 bis zur Sättigung bedeckten $W(100)$ -Oberfläche gefunden. Gleichzeitig war der Translationsfreiheitsgrad thermisch an die Oberflächentemperatur von $300K$ angepaßt, was auf einen Trapping-Desorptions-Prozeß schließen ließ [36].

Der Zusammenhang zwischen molekularer Translation und Rotation wurde von Kleyn *et al.* sowie von Kubiak *et al.* eingehend am Beispiel der Streuung von NO-Molekülen an Ag(111)-Oberflächen untersucht [37-39]. Hierbei stellte sich heraus, daß die Rotationstemperatur eine starke Abhängigkeit von der Normalkomponente E_n , nicht aber von der Tangentialkomponente E_t der kinetischen Eingangsenergie zeigte. Diese Feststellung konnten Kleyn *et al.* auch durch zustandsselektive Winkelverteilungen unterstützen [37,38] : Das Maximum der Streukeule dreht sich mit wachsender J -Quantenzahl langsam von der Oberflächennormalen fort, d.h. die Tangentialkomponente der Eingangsenergie bleibt in erster Näherung erhalten, während ein Teil der Normalkomponente zur Erzeugung der hohen Rotationszustände benutzt wird. Bei relativ niedrigen Eingangsenergien werden auch hier Boltzmann-Verteilungen für die Rotationszustände beobachtet. Wird jedoch die Normalkomponente der einfallenden Energie erhöht, so muß man in den entsprechenden Boltzmann-Darstellungen zunehmend zwischen niedrigen und hohen J -Zuständen unterscheiden: Für niedrige Rotationszustände, d.h. $J \leq 20.5$, werden weiterhin Verteilungen gefunden, die durch eine Boltzmann-Statistik beschrieben werden können und zu Rotationstemperaturen führen, die mit E_n ansteigen, unabhängig von E_t sind und, ähnlich wie im vorherigen Experiment, nur eine schwache Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur zeigen. Anders als bei den vorhergehenden Arbeiten konnten im Falle hoher Rotationszustände bei großem E_n - d.h. mehr als 0.3 eV - keine Boltzmann-Verteilungen mehr beobachtet werden. Stattdessen fand man die hohen Rotationszustände viel stärker besetzt als man erwartet hätte. Dieses Auftreten eines lokalen, breiten Maximums, das wieder stark von E_n , nicht aber von E_t abhängt, wurde als *Rotationsregenbogen* bezeichnet. Der grundlegende Gedanke für die Interpretation dieses Maximums basiert auf der Fest-

stellung, daß die Übertragung von Translations- in Rotationsenergie eine starke Abhängigkeit von der räumlichen Orientierung des auftreffenden Moleküls zeigt ; d.h. die übertragene Energie ΔE wird bei einem anfangs nicht-rotierenden Molekül bei einem bestimmten Orientierungswinkel χ zwischen der Molekülachse und der Oberflächennormalen maximal [37]. Eine analoge Argumentation wurde zuvor für die Interpretation von beobachteten Rotationsregenbögen bei Gasphasenmessungen verwendet [40–42].

Indem sie das Signal der laserinduzierten Fluoreszenz als Funktion der Laserpolarisationsrichtung relativ zur Oberflächennormalen aufzeichneten, konnten Kleyn *et al.* ebenfalls zeigen, daß die wechselwirkenden Moleküle durch die Oberflächenstreuung räumlich ausgerichtet wurden; und zwar in einer solchen Weise, daß die Drehimpulsvektoren $\vec{J}$ der gestreuten Teilchen vorzugsweise senkrecht zur Oberflächennormalen orientiert waren [43]. Da schon in früheren Arbeiten [37, 39] gezeigt werden konnte, daß die Rotationsanregung mit wachsender Normalkomponente der kinetischen Energie der einfallenden Teilchen zunimmt, d.h. daß für die Rotationsanregung prinzipiell Kräfte verantwortlich sind, die senkrecht zur Oberfläche wirken, führten Kleyn *et al.* auch den räumlichen Ausrichtungsprozeß auf die Wirkung dieser Kräfte zurück [43]. Jedoch konnte die recht komplizierte Abhängigkeit der molekularen Polarisation vom Rotationszustand — mit wachsendem J vergrößert sich der Polarisationsgrad zunächst stetig, um dann bei $J \approx 37.5$ fast sprunghaft auf nahe Null abzufallen — noch nicht erklärt werden. Im Zusammenhang mit ihren experimentellen Beobachtungen konnten Kleyn *et al.* mit Hilfe von Trajektorienrechnungen nachweisen, daß sowohl die Regenbogeneffekte als auch das unterschiedliche Polarisationsverhalten für hohe und niedrige Rotationszustände durch die Eingangsorientierung der Moleküle relativ zur Oberflächennormalen bedingt sind. Aufgrund ihrer Modellrechnungen schlossen die Autoren, daß Moleküle, die anfangs fast senkrecht zur Oberfläche ausgerichtet sind, eine große Rotationsaufheizung erfahren, während Teilchen, die sich der Oberfläche nahezu parallel nähern, nur wenig rotationsmäßig angeregt werden. Auf diese Weise konnte das systematisch unterschiedliche Streuverhalten der hohen und niedrigen J -Zustände qualitativ erklärt werden [38].

2.2.2. TRANSLATIONSVERHALTEN

Obwohl die beschriebenen zustandsaufgelösten Experimente zum ersten Mal die Möglichkeit gaben, die Verteilung molekularer Rotationszustände der gestreuten Moleküle direkt zu messen, konnte doch die Frage nach der Herkunft der Rotationsenergie nach der Oberflächenwechselwirkung noch nicht zufriedenstellend beantwortet werden; d.h. es konnte nicht geklärt werden, ob die Rotationsaufheizung der gestreuten Moleküle in erster Linie durch eine Umsetzung von Translations- in Rotationsenergie oder durch eine Ankopplung der Moleküle an das Phononenbad des Festkörpers erzeugt wurde. Zwar weist der Anstieg der Rotationstemperatur mit ansteigender kinetischer Eingangsenergie auf eine Translations-Rotations-Kopplung hin, doch zeigte die quantitative Auswertung, daß dieser Energietransferprozeß im allgemeinen sehr ineffektiv ist [8]. Auch konnten die bisher erwähnten Meßmethoden zur Geschwindigkeitsbestimmung nicht zu einer weiteren Klärung beitragen, da diese Flugzeitmessungen meistens mit Hilfe von Quadrupolmassenspektrometern zusammen mit im Molekularstrahl rotierenden Zerhackerrädern ausgeführt wurden und deshalb nicht die notwendigen, zustandsselektiven Informationen erbringen konnten.

Eine Methode zur zustandsspezifischen Geschwindigkeitsmessung wurde erstmals von King und Cavanagh [4] vorgestellt: Bei der thermischen Desorption von NO-Molekülen von einer Ru(001)-Oberfläche wurde das molekulare Dopplerprofil für jeweils einen Rotations-Vibrations-Zustand mit Hilfe der laserinduzierten Fluoreszenz aufgenommen. Bei sehr kleiner Linienbreite des Lasers konnte aus der Breite dieses Dopplerprofils die Geschwindigkeit der nachgewiesenen Teilchen bestimmt werden. Mit dieser Methode zeigte sich, daß die resultierende *Translationstemperatur* parallel zur Oberfläche für den $J = 9.5$ Zustand den gleichen Wert annahm wie die schon früher unter den gleichen Bedingungen bestimmte *Rotationstemperatur* [30]; d.h. auch die Translationstemperatur war nur rund halb so groß wie die Temperatur der Oberfläche. Leider haben die Autoren die Translationstemperatur für nur einen J -Zustand bei nur einer Oberflächentemperatur bestimmt, so daß keine weitreichenden Aussagen über das Zusammenspiel der verschiedenen, molekularen Freiheitsgrade möglich war. Eine große Unsicherheit bei dieser Methode der zustandsaufgelösten Geschwindigkeitsmessung ist der Umstand, daß man zur Auswertung der Dopplerprofilbreiten Annahmen über die dreidimensionale Winkelverteilung der gestreuten Teilchen machen muß, da die Größe des Dopplereffektes natürlich von dem Winkel zwischen nachweisendem

Laserstrahl und Molekülflugrichtung abhängt. Bei der Auswertung der Daten des vorliegenden Experimentes wurde beispielsweise eine isotrope Winkelverteilung für die gestreuten Moleküle angenommen. Geht man jedoch von der realistischen Annahme aus, daß es sich um eine Cosinusverteilung handelt, so findet man mit den gleichen Daten eine Translationstemperatur, die der Oberflächentemperatur entspricht [44].

Eine andere Methode für eine zustandsselektive Geschwindigkeitsmessung wurde von Zacharias *et al.* für die Streuung vibrationsmäßig angeregter NO-Moleküle an einer LiF-Oberfläche beschrieben [45]. Hierbei wird das Ionensignal als Funktion der Verzögerungszeit zwischen anregendem und nachweisendem Laserstrahl, die sich in einem bekannten Abstand relativ zueinander befinden, aufgezeichnet. Mit Hilfe dieser Methode konnte gezeigt werden, daß die Geschwindigkeit spekular gestreuter Teilchen kleiner war als die der einfallenden Moleküle [46]. Bei dieser Methode können zustandsspezifische Geschwindigkeitsmessungen nur an Molekülen ausgeführt werden, bei denen zuvor ein einzelner Rotations-Vibrations-Zustand präpariert werden konnte. Weiterhin müssen für die Messungen nach der Streuung bestimmte Annahmen bezüglich der Aufenthaltsdauer der Moleküle auf der Oberfläche gemacht werden, da die Zustandspräparation vor der Oberfläche stattfindet.

Aus diesem Grunde entwickelten Häger *et al.* eine relativ einfache, aber sehr effektive Methode, um mittels resonanter Zweiphotonenionisation innerhalb eines geordneten Metallkäfigs Flugzeitspektren für einzelne Rotationszustände gestreuter Moleküle aufnehmen zu können [47,48]. Die genaue Funktionsweise dieser Methode wird in Kapitel 3.2. dieser Arbeit beschrieben. Die resultierenden Messungen am NO/Graphit System zeigten zum ersten Mal eindeutig, daß die Hauptenergiequelle für die molekulare Rotationsaufheizung während der Oberflächenwechselwirkung nicht die kinetische Energie der einfallenden Teilchen, sondern das Wärmebad der Oberfläche selber sein mußte. Dieselbe Meßmethode wurde später auch von Mödl *et al.* zur zustandsaufgelösten Geschwindigkeitsmessung für die Streuung von NO an einer Ge-Oberfläche benutzt [49]. Auch bei diesen Messungen konnte überzeugend demonstriert werden, daß eine eventuelle Kopplung zwischen Translation und Rotation nicht effektiv genug ist, um die Rotationsaufheizung während der Streuung zu erklären. Diese experimentellen Ergebnisse von Mödl *et al.* konnten vor kurzem auch von Brunner *et al.* in einer theoretischen Abhandlung verifiziert werden [50].

Der Einfluß der molekularen Translation auf die Rotation wurde ebenfalls von Kimman *et al.* am Beispiel der NO Streuung an einer Ag(111)-Oberfläche untersucht [51]. Auch hier war bei relativ niedrigen kinetischen Eingangsenergien die Geschwindigkeit der gestreuten Teilchen in erster Näherung unabhängig vom Rotationszustand J . Wurde jedoch die Eingangsenergie schrittweise bis auf 1 eV erhöht, so fand man eine zunehmende Abweichung von diesem einfachen Zusammenhang und einen ständig prägnanter werdenden Antikorrelationseffekt, d.h. Moleküle, die während des Streuprozesses mehr Rotationsenergie gewinnen, verlieren weniger kinetische Energie an das Phononenbad des Festkörpers als Teilchen, die in niedrigen Rotationszuständen die Oberfläche verlassen. Außerdem zeigte sich, daß – im Gegensatz zum *Hard-Cube Modell* – die Parallelkomponente des Teilchenimpulses nicht voll erhalten blieb und daß zur Erklärung der winkelabhängigen Geschwindigkeitsverteilungen eine Wechselwirkung zwischen Normal- und Tangentialkomponente angenommen werden mußte.

Eine andere Möglichkeit, zustandsspezifische Flugzeitspektren aufzunehmen, wurde von Burgess *et al.* [52] angewendet: Mit Hilfe der laserinduzierten thermischen Desorption wurde ein sehr geringer Anteil der NO-Sättigungsbedeckung von einer kalten Platinoberfläche abgedampft, um dann die Dichte der desorbierten Teilchen – nach Durchfliegen einer bekannten Strecke – mit einem zweiten Laserstrahl zustandsspezifisch abzufragen. Indem das Fluoreszenzsignal als Funktion der Verzögerungszeit zwischen den beiden Lasern aufgenommen wurde, erhielten die Autoren zustandsaufgelöste Flugzeitspektren. Hierbei mußte zwischen zwei verschiedenen Komponenten unterschieden werden: zum einen, ein *schneller* Teil, dessen Geschwindigkeit mit zunehmendem Rotationszustand noch weiter anstieg und dem sowohl rotations- als auch translationsmäßig Temperaturen zugeordnet werden mußten, die wesentlich höher lagen als die der Oberfläche; und zum anderen, ein *langsamer* Anteil, dessen Geschwindigkeit keine Abhängigkeit vom Rotationszustand zeigte und dessen Bevölkerung durch eine Rotationstemperatur beschrieben werden konnte, die ein wenig unterhalb der Oberflächentemperatur lag. Der wesentliche Nachteil dieser Methode besteht darin, daß man noch nicht eindeutig unterscheiden kann, welche der Beobachtungen auf die Molekül-Oberflächen-Wechselwirkung und welche auf die Wechselwirkung zwischen Molekül und Desorptionslaser zurückzuführen sind.

2.2.3. VIBRATIONSVERHALTEN

Während das Streuverhalten der molekularen Rotation und Translation von vielen Gruppen in großem Detail untersucht wurde, existiert bisher nur vergleichbar wenig Information über die Wechselwirkung der molekularen *Vibration* mit den anderen Freiheitsgraden des Moleküls und der Oberfläche. Erst seit relativ kurzer Zeit besteht ein reges theoretisches Interesse an den möglichen Energietransfermechanismen für die Vibrationsenergie während der Oberflächenwechselwirkung [5–7, 53]. Experimentell wurde festgestellt, daß NO-Moleküle, die sich vor der Wechselwirkung im Vibrationsgrundzustand befanden, sowohl bei direkt-inelastischer Streuung an einer Ag(111)-Oberfläche [54] als auch nach Desorption von verschiedenen Pt-Oberflächen [55–57] vibrationsmäßig angeregt wurden. Vibrationsanregung wurde auch beobachtet für CO- und CO₂-Moleküle, die von polykristallinen Platinoberflächen gestreut wurden [34]. Andererseits wurde eine Deaktivierung von vibrationsangeregten CO₂-Molekülen, die vor der Streuung mit einem CO₂-Laser angeregt wurden, bei ihrer Wechselwirkung mit Silber-, Nickel- und Stahloberflächen von Misewich *et al.* nachgewiesen [58]; die gemessenen Deaktivierungswahrscheinlichkeiten lagen zwischen 16% und 22%. Ähnliche Ergebnisse wurden für die Vibrationsrelaxation von angeregten CO ($\nu = 2$)- und CO₂ (101)- Molekülen bei ihrer Wechselwirkung mit polykristallinen Silberoberflächen berichtet [59]. Es wurde ferner ein Abfall der Deaktivierungswahrscheinlichkeit von 72% auf 37% für die Streuung von CO₂ (101)-Molekülen beobachtet, wenn die Oberfläche von 300K auf 440K aufgeheizt wurde; dieser Effekt wurde einer erhöhten Einfangwahrscheinlichkeit bei niedrigeren Oberflächentemperaturen zugeschrieben. Bedeutend größere Wahrscheinlichkeiten für die Vibrationsdeaktivierung wurden für NO ($\nu = 1$) Moleküle während ihrer Streuung an einer polierten LiF-Oberfläche von Zacharias *et al.* experimentell bestimmt [45]. Da die gemessene Überlebenswahrscheinlichkeit des Vibrationszustandes von Nahe Null im extremen Widerspruch zu theoretischen Vorhersagen stand [5], wiederholten Misewich *et al.* das Streuexperiment mit einer *gespaltenen* statt einer *polierten* LiF-Oberfläche, da die in der Theorie benutzten Potentiale mehr für eine gespaltene als für eine polierte Oberfläche angenommen wurden [46, 60]. Wie theoretisch vorhergesagt, wurden nun Überlebenswahrscheinlichkeiten für den Vibrationszustand zwischen 70% für langsame und 90% für schnelle NO-Moleküle gemessen. Die große Diskrepanz zu den früheren Messungen [45] konnte der größeren Rauigkeit einer polierten im Ver-

gleich zu einer gespaltenen Oberfläche zugeschrieben werden [60].

2.3. ZIEL DER ARBEIT

Wie der vorliegende Literaturüberblick offenbart, gibt es zwar eine große Menge experimenteller Beobachtungen zum Streuverhalten der einzelnen, molekularen Bewegungszustände, bisher aber wurde noch keine komplette Analyse über das *Zusammenspiel* aller molekularen Freiheitsgrade untereinander und mit der Oberfläche durchgeführt. Dies trifft insbesondere auf das Streuverhalten der molekularen Vibration zu. Die Hauptschwierigkeit bei der Untersuchung der Vibration liegt darin, daß die Vibration im Molekularstrahl – im Gegensatz zur Rotation – zum einen nur sehr ungenügend abgekühlt wird und zum anderen nur relativ schwach bei der Oberflächenwechselwirkung angeregt wird. Deshalb ist es häufig schwierig zu unterscheiden, ob vibrationsmäßig angeregte Teilchen nach der Oberfläche vom Eingangsstrahl her *einfach überleben* oder durch die Wechselwirkung mit der Oberfläche *angeregt* worden sind. Darüber hinaus ist die Dichte der schwingungsangeregten Teilchen nach der Oberfläche so niedrig, daß die jeweils gegebene, experimentelle Nachweisgrenze häufig keine zuverlässigen Messungen erlaubt.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand nun darin, die Dynamik *aller* molekularen Bewegungszustände und ihre gegenseitigen Wechselwirkungen unter Verwendung von laserspektroskopischen Methoden zu untersuchen, um Aussagen über Energieaustauschprozesse zum einen *innerhalb des Moleküls* und zum anderen *zwischen Molekül und Oberfläche* während des Streuprozesses ableiten zu können. Zu diesem Zwecke soll mit Hilfe eines IR-Lasers ein *einzelner* Rotationszustand des ersten Vibrationsniveaus im Molekularstrahl vor der Oberfläche *so stark bevölkert* werden, daß alle anderen schwingungsangeregten Moleküle, die also nicht von dieser Laseranregung herrühren, vernachlässigt werden können. Auf diese Weise soll nicht nur bestimmt werden, mit welcher Wahrscheinlichkeit die Vibrationsenergie den Streuprozess *überlebt* und mit welcher Wahrscheinlichkeit sie in die Rotation, Translation oder in die Oberfläche selber *relaxiert*, sondern man sollte auch Aussagen darüber machen können, ob Moleküle durch die Oberflächenstreuung vibrationsmäßig *angeregt* werden können und wie *Rotations-, Translations- und Winkelverteilungen* der schwingungsangeregten Moleküle aussehen.

3. EXPERIMENTELLER AUFBAU

Zur Analyse der Energieaustauschprozesse, die bei der Streuung von Molekülen an Oberflächen auftreten können, wurden in der vorliegenden Arbeit die molekularen Freiheitsgrade der Translation ($\vec{v}$), der Rotation (J) und der Vibration (v) sowohl vor als auch nach der Wechselwirkung mit einer Oberfläche mit Hilfe der Laserspektroskopie untersucht.

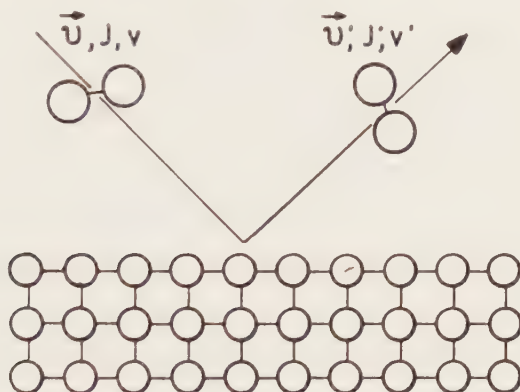


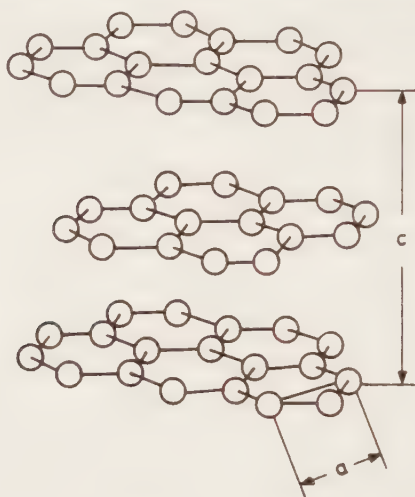
Abb. 3.1: Änderung der molekularen Bewegungszustände durch die Wechselwirkung mit der Oberfläche.

Aus der Änderung dieser Bewegungszustände – also aus $(\vec{v}, J, v) \rightarrow (\vec{v}', J', v')$ – konnten Rückschlüsse auf die zugrunde liegende Dynamik gezogen werden. Das Prinzip der Messung ist in Bild 3.1 dargestellt. Für die Experimente wurde ein Aufbau verwendet, der im wesentlichen aus drei Komponenten bestand, die in den folgenden Abschnitten näher beschrieben werden sollen:

1. die Ultrahochvakuum-Kammer (UHV-Kammer), in der der Molekularstrahl von der zuvor gesäuberten und charakterisierten Oberfläche gestreut wurde ;
2. das UV-Lasersystem im ultra-violetten Spektralbereich, das eine zustandspezifische Untersuchung aller molekularen Freiheitsgrade sowohl vor als auch nach der Oberfläche erlaubte und
3. das IR-Lasersystem im infraroten Spektralbereich, das nicht nur eine zustandsspezifische Präparation, sondern auch eine räumliche Ausrichtung der einfallenden Teilchen ermöglichte.

3.1. UHV-STREUKAMMER

Die vorliegenden Experimente wurden an einer wohl-definierten, pyrolytischen Graphitoberfläche der Größe $12\text{ mm} \times 12\text{ mm} \times 0.5\text{ mm}$ durchgeführt.



$$c = 6.7 \text{ \AA}, a = 2.5 \text{ \AA}$$

Abb. 3.2: Typische Struktur eines Graphitkristalles.

Dieser Kristall wurde vom Hersteller *Union Carbide* beschafft und besteht aus Mikrokristallen, deren Basalebeneorientierung durch eine Ungenauigkeit von kleiner als $(0.4 \pm 0.1)^\circ$ charakterisiert werden kann; oder anders ausgedrückt, die c -Achsen des verwendeten Kristalles waren auf 0.4° genau senkrecht zur Oberfläche ausgerichtet, während die a -Achsen statistisch orientiert waren (siehe Bild 3.2). Unmittelbar bevor die Probe in die Vakuumkammer eingebaut wurde, wurden ihre obersten Atomlagen mit Klebeband entfernt, so daß die nachfolgenden Experimente an einer *frisch gespaltenen* Oberfläche ausgeführt werden konnten. Wegen der extrem niedrigen Gas-Adsorptionseffizienz bei Graphit garantiert diese Methode eine schon recht saubere Oberfläche [61]. Eine vergleichbare pyrolytische Graphitoberfläche (gleicher Hersteller, gleiche Methode zur Vorbereitung einer gespaltenen Fläche) ist von Binnig *et al.* mit Hilfe des Raster-Tunnel-Mikroskopes untersucht worden [61]. Das Hauptergebnis in Bezug auf die vorliegende Arbeit ist die Feststellung, daß die Graphitoberfläche über jeweils mehrere Tausend $\text{\AA}$ untersuchter Länge in atomaren Dimen-

sionen *eben* ist. Unabhängig dazu wurde ein vergleichbares Ergebnis auch von Arnold *et al.* gefunden [62]. Zur weiteren Charakterisierung wurde die verwendete Probe mittels eines Elektronenmikroskopes untersucht. Dabei stellte sich heraus, daß man auf einer Fläche von jeweils rund $10\text{ }\mu\text{m} \times 10\text{ }\mu\text{m}$ in der Regel keine Stufen beobachten konnte. Sporadisch auftretene Stufen hatten eine Breite von weniger als $0.1\text{ }\mu\text{m}$; d.h. selbst im ungünstigsten Falle wechselwirkten weniger als 1% der auftretenden NO-Moleküle mit einer Stufe oder Unebenheit, während mehr als 99% auf eine *flache* Graphitfläche trafen.

Zum Einbau in die Apparatur wurde der Graphitkristall mit Klemmen auf einer Tantalfäche gleicher Größe mit gutem thermischen Kontakt befestigt. Auf die Rückseite dieser Tantalfäche wurde ein Chromel/Alumel Thermopaar zur Temperaturkontrolle der Probe sowie zwei Tantaldrähte, die zur Aufhängung und zur Temperaturregulierung dienten, angepunktet. Temperaturerhöhung der Oberfläche erfolgte mittels elektrischer Widerstandsheizung, während das Abkühlen durch Kontaktführung mit einem Flüssigstickstoffreservoir realisiert wurde. Die Aufhängung in der Apparatur erfolgte so, daß die Probe mit Hilfe eines externen Manipulators in alle drei Raumrichtungen verschoben und um zwei Achsen gedreht werden konnte (siehe Abb. 3.3). Die relativ hohe optische Reflektivität der Oberfläche war bei der anschließenden genauen Justierung der Probe mit Hilfe eines *HeNe*-Lasers von großem Nutzen.

Für die hier beschriebenen Experimente war ein NO-Molekularstrahl hoher Intensität, gleichbleibender Geschwindigkeitsverteilung und konstanter Verteilung der inneren molekularen Freiheitsgrade nötig. Hierzu expandierten NO-Moleküle aus einem Gas-Reservoir unter konstanten Normalbedingungen (d.h. 293 K , 1013 hPa) durch eine $120\text{ }\mu\text{m}$ Düse in ein dreistufiges, differentielles Pumpsystem. Die erste Stufe wurde mit einer Diffusionspumpe, die zweite und dritte jeweils mit einer Turbomolekularpumpe ausgepumpt. Zwischen den drei Stufen befand sich je ein konischer Abschäler zur Ausblendung der unerwünschten Teilchen, die dann von den Pumpen fortgeführt wurden. Diese zwei Abschäler zusammen mit einer Kollimatorblende, durch die der Strahl in die Streukammer gelangte, bestimmten die Geometrie des Molekularstrahles so, daß dieser mit einer Divergenz von etwa 1 mrad und einem Durchmesser von ca. 2 mm auf die Oberfläche in der Mitte der UHV-Kammer traf. Mittels einer Bosch-Einspritzdüse konnte der ansonsten kontinuierlich laufende Molekularstrahl gepulst betrieben werden. Bei Verwendung einer $120\text{ }\mu\text{m}$ Düse und einem Vordruck von 1013 hPa

beträgt die Strahldichte rund 6×10^9 Teilchen/cm³ an der Position der Oberfläche. Mit einem Quadrupolmassenspektrometer (Balzers, QMG 311), mit dem man zur Aufnahme von Winkelverteilungen auf einem Kreis um die Mitte der Streukammer und somit um die Oberfläche fahren konnte, war es auch möglich den einfallenden Molekularstrahl direkt massenspezifisch zu untersuchen (siehe Abb. 3.3).

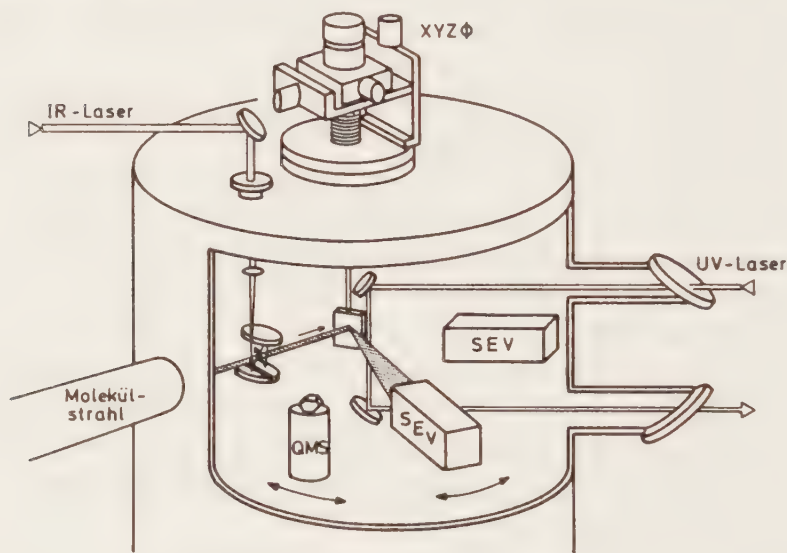


Abb. 3.3: Schematische Darstellung der UHV-Kammer.

Auf diese Weise konnte bestimmt werden, daß Strahlverunreinigungen, wie z.B. N_2 , NO_2 oder N_2O , weniger als 1% der Strahlmoleküle ausmachten. Ein relativ starkes Signal von rund 6% der NO -Moleküle konnte für atomaren Stickstoff und Sauerstoff nachgewiesen werden. Hierbei liegt jedoch die Vermutung nahe, daß die N - und O -Atome durch Dissoziation der NO -Moleküle im Massenspektrometer (QMS) selber erzeugt wurden. Aus diesem Grunde war es auch nicht möglich mit dem QMS direkt nach eventuell vorhandenen $(NO)_x$ -Kondensationsprodukten im Eingangsstrahl zu suchen. Es ist jedoch möglich, aus den gewählten Expansionsbedingungen den Anteil dieser Kondensationsprodukte am Gesamtstrahl abzuschätzen: Bei dem vorliegenden Produkt aus Düsendurchmesser und Vor-
druck, das in unserem Falle bei rund $12 \text{ hPa} \cdot \text{cm}$ liegt, ergibt sich ein $(NO)_x$ Anteil von weniger als 0.8% [63]. Da die Verteilung der inneren Freiheitsgrade

in erster Linie durch die Expansionsbedingungen an der Düse bestimmt werden und da diese konstant gehalten wurden, konnte man auch annehmen, daß die inneren Freiheitsgrade ihre Verteilung während des Experimentes nicht änderten. Diese Annahme konnte später mit Hilfe des UV-Lasers verifiziert werden. Die Geschwindigkeit der einfallenden NO-Moleküle konnte verändert werden, indem man das NO-Gas in einem externen Reservoir definiert mit Helium mischte. Mit Hilfe des QMS konnte kontrolliert werden, daß sich das Mischungsverhältnis von NO zu He auch bei längerer Inbetriebnahme des Molekularstrahles nicht durch Entmischung änderte; d.h. man konnte zumindest indirekt sicher sein, daß die Geschwindigkeit der einfallenden Teilchen während aller Messungen gleichbleibend war. Auch diese Annahme konnte später über Flugzeitspektren explizit nachgewiesen werden.

Um zuverlässige Aussagen über die Dynamik der Molekül-Oberflächen-Wechselwirkung erzielen zu können, muß das Streuexperiment so konzipiert sein, daß die Oberfläche jederzeit definiert gesäubert werden kann und daß sie während des gesamten Experimentes ihre Beschaffenheit nicht verändert. Von überaus großer Wichtigkeit sowohl für die Erzeugung als auch für die Erhaltung einer sauberen Oberfläche ist das Arbeiten unter Ultrahochvakuum-Bedingungen. Die gesamte UHV-Streukammer konnte ausgeheizt werden, wodurch man mit Hilfe einer Turbomolekularpumpe einen Druck von rund 10^{-9} hPa erreichte. Mit Hilfe einer Kryopumpe konnte der Restgasdruck während der Messungen noch auf ungefähr 2×10^{-10} hPa reduziert werden. Unter diesen Vakuumbedingungen war es möglich, die vor dem Einbau gespaltene Oberfläche von Verschmutzungen, die im wesentlichen aus CN- und CO-Oberflächenkomplexen bestanden, zu säubern, indem sie einige Stunden lang auf ca. 1000°C geheizt wurde [64]. Unter Verwendung eines in der UHV-Streukammer eingebauten Auger-Spektrometers konnte anschließend sichergestellt werden, daß alle Verunreinigungen entfernt worden waren. Nach dieser Reinigungsprozedur war es ausreichend, die Oberfläche zu Beginn jedes Arbeitstages rund 15 Minuten lang auf 1000°C auszuheizen, um eine immer gleichbleibende Reinheit zu garantieren.

Eine obere Begrenzung für die mittlere NO-Bedeckung der Graphitfläche während der Streuexperimente konnte mit Hilfe einer Strahlmodulationstechnik, mit der eine obere Grenze für die Aufenthaltsdauer der Moleküle auf der Oberfläche abgeschätzt werden konnte, unter Annahme eines Haftfaktors von 1 mit weniger als 2×10^{-6} Monolagen NO abgeschätzt werden [10]. Da dieser Wert für eine Ober-

flächentemperatur von nur 130 K bestimmt worden war, kann man bei allen in dieser Arbeit beschriebenen Experimenten davon ausgehen, daß die einfallenden NO-Moleküle ausschließlich mit den Kohlenstoffatomen der Oberfläche wechselwirkten.

In Bild 3.3 ist die verwendete Edelstahl UHV-Streukammer skizziert. Neben der Oberfläche, dem Molekularstrahl, dem Manipulator und dem Quadrupolmassenspektrometer sind dort auch die Brewsterfenster zur Einkopplung des UV-Laserstrahls, die Ionenvervielfacher zum Nachweis der ionisierten NO-Moleküle und die Multirefleksionszelle, die zur effektiven Vibrationsanregung diente, zu sehen.

3.2. UV-LASER SYSTEM

Für die Untersuchung der inneren molekularen Freiheitsgrade wurde ein kommerzieller *Excimer-Laser gepumpter, durchstimmbarer, frequenzverdoppelter Farbstofflaser* verwendet. Der Excimer-Laser (Lambda Physik EMG 102) wurde mit einer Mischung von Xenon, Chlorwasserstoff und Helium unter einem Gesamtdruck von 2500 hPa betrieben. Der resultierende Laserstrahl, der bei einer Wellenlänge von 308 nm emittiert wurde, hatte eine Pulslänge von rund 10 ns und lieferte bei einer Repetitionsrate von 10 Hz maximal 60 mJ pro Einzelpuls – gemessen mit einem kalorimetrischen Meßkopf (Laser Instrumentations). Der Laserstrahl hatte ein nahezu rechteckiges Strahlprofil von etwa 10 mm Höhe und 25 mm Breite. Mit einer Strahldivergenz von rund 4 mrad gelangte der Laserstrahl dann in den zu pumpenden Farbstofflaser (Lambda Physik FL 2000 E), wo er mit Hilfe von Strahlteilern in drei Komponenten aufgeteilt wurde. Die Reflektivitäten dieser Strahlteiler waren so ausgelegt, daß der Oszillator mit der niedrigsten und der zweite Verstärker mit der höchsten Laserleistung gepumpt wurden. Der Oszillator bestand im wesentlichen aus einem drehbaren optischen Gitter, das als wellenlängenselektiver Endspiegel fungierte, einer mit Coumarin 47 gefüllten Farbstoffzelle und einer plankonkaven Linse als Auskoppelspiegel. Da die Auflösung verbessert wird, wenn möglichst viele Gitterstriche ausgeleuchtet werden, durchlief das Licht im Oszillator noch ein Teleskop mit 25 facher Aufweitung [65]. Für die späteren Experimente war es von Wichtigkeit, den Farbstofflaser im Einzelmodenbetrieb laufen zu lassen. Deswegen befand sich im Oszillator zwischen Gitter und Teleskop ein Fabry-Perot-Etalon mit einer Dicke von 2 mm, einer Finesse von 16 und einem freien Spektralbereich von 1.7 cm^{-1} . Mit Hilfe

dieses Etalons ergab sich eine Laserbandbreite von 0.08 cm^{-1} , so daß es möglich war, den Farbstofflaser mit nur einer Resonatormode laufen zu lassen. Um sicher zu sein, daß der Oszillator nur eine Mode emittierte, wurde die spektrale Qualität des austretenden Lichtes noch vor dem Einsetzen der beiden Verstärkerstufen mit Hilfe eines Monitor-Etalons (Dicke: 3.05 mm ; Finesse: 20; freier Spektralbereich: 1.1 cm^{-1}) kontrolliert und optimiert. Anschließend wurde die Laserstrahlqualität während aller Messungen ständig mit dem Monitor-Etalon überwacht. Mit Hilfe eines Mikrocomputers (Lambda Physik Fl 580) war es möglich, den Einmodenbetrieb beim Durchstimmen der Wellenlänge automatisch beizubehalten. Hierzu wurden zwei Schrittmotoren synchron zueinander vom Mikrocomputer angesteuert: der eine, zum Drehen des Gitters; der andere, zum Verkippen des Fabry-Perot-Etalons. Der Durchstimbereich der Laserwellenlänge entsprach bei 452 nm etwa 22.2 cm^{-1} oder 667 GHz . Dies reichte in der Regel aus, um die Besetzung der Rotationsniveaus bis zu $J = \frac{51}{2}$ untersuchen zu können.

Da die Wellenlänge zur Anregung des untersten elektronisch angeregten Niveaus des NO-Moleküls bei etwa 226 nm liegt, mußte die Frequenz des Farbstofflasers verdoppelt werden. Weil für den Frequenzverdopplungsprozeß jedoch viel mehr als die Oszillator-Laserleistung erforderlich war, durchlief das aus dem Resonator kommende Laserlicht zwei Verstärkerstufen, die von dem Excimer-Laser gepumpt wurden, bevor es mit einer Zylinderlinse auf den frequenzverdoppelnden *KPB*-Kristall ($\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) fokussiert wurde. Das Prinzip der Frequenzverdopplung wurde beispielsweise von Bloembergen [66] und Shen [67] sehr anschaulich diskutiert. Weil die Frequenzverdopplung in dem *KPB*-Kristall im Prinzip nur für eine Laserpolarisationsrichtung wirksam ist, durchlief das Laserlicht noch vor der ersten Verstärkerstufe einen Glan-Foucault-Polarisator. Obwohl die Frequenzverdopplung im Prinzip natürlich in beiden Richtungen des Verdopplerkristalles funktioniert, mußte doch beim Einbau darauf geachtet werden, daß der Farbstofflaserstrahl auf die richtige Seite des Kristalles fiel, da die eine Seite für die Wellenlänge des Farbstofflasers und die andere Seite für die verdoppelte Frequenz *entspiegelt* waren. Auch sollte das Licht vom zweiten Verstärker nur schwach auf den Kristall fokussiert werden, da sowohl die Entspiegelungsschicht als auch der Kristall selber durch zu hohe Laser-Leistungen zerstört werden können. Da die nötige *Phasenanpassung* im *KPB*-Kristall abhängig ist von der Laser-Wellenlänge, mußte der Kristall beim Durchstimmen des Farbstofflasers synchron verkippt werden.

Nach der Frequenzverdopplung wurde der Laserstrahl wieder parallelisiert und dann in einer Anordnung aus zwei Dispersionsprismen und einem 90° Prisma so in frequenzverdoppelten und fundamentalen Strahlanteil aufgespalten, daß letzterer zur Triggerung der Nachweiselektronik verwendet werden konnte und daß der frequenzverdopelte Laserstrahl seine Richtung beim Durchstimmen der Wellenlänge nicht änderte. Dies erleichterte die nötigen Justierungen – insbesondere bei der Bestimmung von Rotationsverteilungen – erheblich. Während rund 4% des frequenzverdoppelten Lichtes durch Reflektion an einer planparallelen CaF_2 -Scheibe zur späteren Intensitätsnormierung und zur präzisen Wellenlängenbestimmung durch eine mit NO-Gas gefüllte Referenzzelle geführt wurden, wurde der Hauptanteil dieses Lichtes über drei 90° Umlenkprismen, durch eine 80 cm Fokussierlinse und durch ein Suprasil-Brewsterfenster in die UHV-Streukammer eingekoppelt (siehe auch Abb. 3.6). Wie schon in Bild 3.3 zu sehen war, konnte der Laserstrahl mittels zweier in der Kammer verschiebbarer Umlenkspiegel entweder den Eingangsstrahl oder die gestreuten Teilchen senkrecht kreuzen und dann die Apparatur durch ein zweites Brewsterfenster wieder verlassen. Zur ständigen Intensitätskontrolle des Laserlichtes während der Experimente wurde ein pyroelektrischer Detektor (Molelectron J 3-05) unmittelbar hinter dem Brewsteraustrittsfenster installiert. Mit diesem kalibrierten Detektor konnte auch die Leistung des frequenzverdoppelten Laserstrahles zu rund $10 \mu\text{J}$ pro Einzelpuls abgeschätzt werden.

Da es für die späteren Auswertungen der gemessenen Rotationsverteilungen sehr wichtig ist, für jeden J -Zustand die momentane relative Leistung des UV-Lasers zu kennen, wurde das Molelectron-Signal mit einem Boxcar-Integrator (EG& G, Princeton Applied Research, Modell 162) gemittelt und zusammen mit dem Signal von der Referenzzelle auf einen 2 Kanal x, t -Schreiber während der Dauer des gesamten Meßvorganges aufgezeichnet (siehe auch Abb. 3.6, oben rechts). Das Fluoreszenzsignal der NO-Referenzzelle wurde von einem Photovervielfacher (RCA 4837) geliefert und in einem zweiten Boxcar-Integrator gemittelt. Der Druck in der Referenzzelle mußte so gewählt werden, daß er zum einen hoch genug war, um genug Fluoreszenzlicht zu erzeugen und zum anderen niedrig genug war, um eine gute Auflösung der einzelnen Rotationslinien zu erlauben. Für Untersuchungen im Vibrationsgrundzustand wurde die Zelle erfahrungsgemäß mit 10^{-3} hPa NO und – aus technischen Gründen – mit 1 hPa Xe aufgefüllt; bei Messungen im ersten Vibrationszustand reichte es aus, die Zelle mit 10 hPa NO

zu füllen.

Bei den vorliegenden Streuexperimenten wurde nicht die Methode der laserinduzierten Fluoreszenz, sondern – wegen der höheren Nachweiswahrscheinlichkeit – die laserinduzierte resonante Zweiphotonenionisation angewendet. Die Moleküllionen wurden in dem Volumen erzeugt, wo der UV-Laserstrahl den Molekülstrahl kreuzte. Für zustandsaufgelöste Flugzeitmessungen war darüber hinaus die Möglichkeit gegeben, zwischen den in Bild 3.3 abgebildeten Umlenkspiegeln ein zylindrisches Metallgitter so einzusetzen, daß die Ionen ausschließlich auf der Symmetrieachse des senkrecht eingebauten, geerdeten Metallkäfigs erzeugt wurden. Dieser zylindrische Metallkäfig hatte einen Durchmesser von 17 mm, eine Höhe von 45 mm und eine Molekültransmissionsrate von rund 62%; d.h. die Maschen des Käfigs waren so gewählt, daß einerseits die ihn durchdringende Teilchendichte groß genug für ein gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis war, und daß andererseits das in den geerdeten Käfig eindringende elektrische Feld der Ionenmultiplier möglichst klein gehalten werden konnte. Die in dem Anregungsvolumen erzeugten Ionen wurden von einem der beiden in Bild 3.3 dargestellten Ionen- bzw. Sekundärelektronenvervielfacher (Balzers, SEV 217) mittels einer Hochspannung bis zu 3.5 kV abgesaugt und nachgewiesen. Die entstehenden Spannungspulse wurden von einem schnellen Vorverstärker (Telemeter, 100 Hz bis 400 MHz Bandbreite, 39 dB Verstärkung) verstärkt und konnten anschließend auf zwei verschiedene Methoden weiterverarbeitet werden :

- a) Die vorverstärkten Pulse wurden in einem Boxcar-Integrator (EG& G, Princeton Applied Research, Modell 162) gemittelt und als analoges Signal von einem (x,t) -Schreiber zusammen mit dem entsprechenden Fluoreszenzsignal der Referenzzelle aufgezeichnet, während der Farbstofflaser wellenlängenmäßig durchgestimmt wurde.
- b) Die nach jedem Laserschuß vom Vorverstärker kommenden Pulse wurden mit einem Tektronix Differential-Verstärker (AM 502) weiterverstärkt und in einem Transienten-Recorder (Biomation, Waveform Recorder, Modell 6500) gemäß ihrer Ankunftszeit zwischengespeichert bevor sie vor dem nächsten Laserschuß in einem Vielkanalanalysator (Canberra, MCA 8100) aufaddiert wurden; bei dieser Anordnung wurde die Wellenlänge des Farbstofflasers nicht verändert, während die Flugzeitspektren für die gewünschte Laserschußzahl aufaddiert wurden.

Die gesamte bisher beschriebene Nachweiselektronik wurde von einer Photodi-

ode (PD) getriggert, die von der abgespaltenen Fundamentalstrahlung des frequenzverdoppelten Farbstofflasers angesteuert wurde. Da die für die Flugzeitmessungen nötige Zeitauflösung des Ionensignals nur durch den Transienten-Recorder gegeben war und da für ein gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis wegen der oft geringen Ionenausbeute eine Mittelung über mehrere Tausend Laserschüsse erforderlich war, wurde bei den meisten hier beschriebenen Messungen die zweite elektronische Meßanordnung gewählt (siehe Abb. 3.6).

3.3. IR-LASER SYSTEM

3.3.1. VORÜBERLEGUNGEN ZUR VIBRATIONSANREGUNG

Wie es schon oben erwähnt wurde, war es für die Untersuchung des Vibrationsfreiheitsgrades erforderlich, die NO-Moleküle vor der Oberfläche vibrationsmäßig anzuregen. Hierfür kann man sich im Prinzip eine Anzahl verschiedener experimenteller Anordnungen überlegen: Am naheliegendsten wäre es, einen Schwingungszustand resonant, z.B. mit einem Laser der entsprechenden Wellenlänge, im Eingangsstrahl anzuregen. Da jedoch die $v = 0 \rightarrow v = 1$ Übergänge des NO-Moleküls im infraroten Wellenlängenbereich bei ca. $5.3 \mu\text{m}$ liegen, ist die Zahl der in Frage kommenden Lasersysteme von Anfang an sehr begrenzt.

Frequenzveränderliche Halbleiter-Laserdioden [68-70] können zwar Licht der benötigten Wellenlänge emittieren, doch die zur Verfügung stehende Leistung – zumindest für kontinuierlich betriebene Dioden – ist mit ca. $100 \mu\text{W}$ relativ gering. Gepulste Systeme erbringen zwar eine höhere Ausgangsleistung, doch die nötige Frequenzstabilität geht aufgrund der Temperaturempfindlichkeit verloren; d.h. der mit dem gepulsten Betrieb einhergehende Aufheiz- und Abkühlvorgang führt zu einem frequenzmäßigen Durchstimmen der Laserdiode während jedes Lichtpulses, so daß keine selektive Anregung mehr möglich ist. Darüber hinaus ist die Laserdiode wegen ihrer relativ großen Divergenz des emittierten Laserstrahls und ihrer bei höheren Leistungen dominierenden Mehrmodenbetriebes für unsere Anwendung experimentell nicht problemlos zu betreiben. Der Farbzentrenlaser, dessen Wellenlänge auf die benötigte Frequenz für einen Übergang in der 0 – 2 Bande abgestimmt werden könnte, bietet ähnlich große experimentelle Probleme wie der Diodenlaser [71,72]. Hinzu kommt beim Farbzentrenlaser, daß das Pumpen in den zweiten Vibrationszustand viel ineffektiver ist als in den ersten. Deshalb wurde in der vorliegenden Arbeit auch der Farbzentrenlaser nicht näher in Betracht gezogen. In den $5.3 \mu\text{m}$ Bereich fällt auch der CO-Laser, des-

sen Wellenlänge zwar nur schrittweise veränderlich ist, dessen Ausgangsleistung jedoch relativ hoch ist und der eine sehr gute Frequenzstabilität aufweist. Ein Vergleich aller Übergangswellenlängen in der $0-1$ Bande von NO – selbst unter Berücksichtigung der *Spin-verbotenen* $X^2\Pi_{1/2} \rightarrow X^2\Pi_{3/2}$ Übergänge – erbrachte jedoch keinerlei *Koinzidenzen* zwischen den Emissionslinien des CO -Lasers und den Absorptionslinien von NO . Auch fällt keine der Linien eines gepulsten, frequenzverdoppelten CO_2 -Lasers mit einer der Linien in der $0-1$ Bande von NO zusammen. Die spektrale Breite der CO -Laserlinien ist so gering und die Geschwindigkeit des Eingangsstrahles von maximal 1600 ms^{-1} so niedrig, daß man auch unter Ausnutzung des *Dopplereffekts* den Wellenlängenabstand zwischen den NO - und den CO -Linien nicht überbrücken kann; dies trifft sogar dann zu, wenn CO -Laserstrahl und NO -Molekülstrahl statt senkrecht, kollinear miteinander verlaufen würden.

Eine potentielle Möglichkeit, die Wellenlänge eines geeigneten Überganges in NO weit genug zu verschieben, um in Resonanz mit einer Linie des CO -Lasers zu kommen, bietet der *Zeeman Effekt*: Ein Magnetfeld von rund 0.2 Tesla würde beim $X^2\Pi_{3/2}$ Zustand beispielsweise ausreichen, das $v=0$, $J=1.5$ Niveau so weit zu verschieben, daß der Übergang von diesem Niveau zum $v=1$, $J=2.5$ Zustand resonant wird mit der $P_{9-8}(13)$ Linie des CO -Lasers. Dies gilt jedoch nur für den $X^2\Pi_{3/2}$ Zustand. Für das $X^2\Pi_{1/2}$ Niveau ist das magnetische Dipolmoment soviel kleiner, daß die nötigen Magnetfelder innerhalb der räumlich recht begrenzten UHV-Kammer unrealistisch groß werden würden. Der $X^2\Pi_{3/2}$ Zustand jedoch ist leider im Eingangsmolekülstrahl aufgrund seiner um etwa 123 cm^{-1} höheren inneren Energie so gut wie unbesetzt, so daß auch der Zeeman Effekt nicht angewendet werden kann, um mit Hilfe des CO -Lasers den Molekülstrahl vibrationsmäßig anzuregen.

Eine andere Methode zur Erzeugung von durchstimmbarer IR-Strahlung im $5.3\text{ }\mu\text{m}$ Bereich wurde von Zacharias *et al.* angewendet [45]: Hierbei wurde das Licht eines durchstimmbaren Farbstofflasers mit der ihn pumpenden frequenzverdoppelten Strahlung eines $Nd:YAG$ -Lasers in einem $LiIO_3$ Kristall frequenzgemischt. Neben dem *Frequenzmischen* stellt auch das *Franck-Condon Pumpen* eine Möglichkeit zur Vibrationsanregung dar: Mit einem durchstimmbaren Farbstofflaser wird die Bevölkerung eines im Eingangsstrahl existierenden Rotationsniveaus in einen elektronischen Zustand gepumpt. Nach der natürlichen Lebensdauer dieses Zustandes von ca. 200 ns fallen die Moleküle dann zurück in

den elektronischen Grundzustand, wobei jedoch alle Vibrationszustände im elektronischen Grundzustand in Übereinstimmung mit den entsprechenden Franck-Condon Faktoren besetzt werden. Der Hauptnachteil dieser Methode besteht im Prinzip darin, daß wegen der Verteilung über verschiedene Vibrationszustände nur eine relativ kleine Besetzung eines einzelnen schwingungsangeregten Zustandes erzielt werden kann. Dieses Problem könnte mit Hilfe des *stimulierten Ramaneffektes* umgangen werden ; d.h. mittels zweier durchstimmbarer UV-Farbstofflaser werden die Moleküle aus dem Grundzustand über ein virtuelles Niveau in der Nähe eines elektronisch angeregten Zustandes in einen einzelnen, beliebigen Rotations-Vibrations-Zustand des elektronischen Grundzustandes gepumpt. Obwohl diese Methode einige, vielversprechende Vorzüge hat, spricht hauptsächlich ein finanzieller Grund gegen ein solches Zwei-Farbstofflaser-System. Eine relativ preiswerte Methode zur Vibrationsanregung stellt andererseits das *Heizen der Düse* oder ein den Eingangsstrahl kreuzender *Elektronenstrahl* dar. Beide Methoden sind jedoch höchst ineffizient und unspezifisch ; darüber hinaus besteht die Gefahr, daß ein nicht vernachlässigbarer Teil des einfallenden Strahls auf diese Weise dissoziiert wird.

Aus diesen Vorüberlegungen kristallisierte sich schließlich zur NO-Anregung ein Lasersystem heraus, das auch schon früher zur IR-Spektroskopie an *NO* Anwendung gefunden hatte : der *Spin-Flip-Raman-Laser* [73-75]. Neben seiner Durchstimbarkeit im richtigen IR-Wellenlängenbereich zeichnet sich der Spin-Flip-Raman-Laser (SFRL) durch seine extrem kleine Linienbreite von bis zu weniger als 1 kHz [76] und seine sehr hohe spektrale Leistungsdichte aus. Diese Eigenschaften machen den SFRL zum nahezu idealen Kandidaten für die geplante Vibrationsanregung des einfallenden Überschallmolekülstrahles. Die Theorie des SFRL wurde schon an anderen Stellen im Detail diskutiert [77-80]. Deshalb sollen hier nur die wesentlichsten Grundlagen für diesen Laser kurz zusammengefaßt werden.

3.3.2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN ZUM SPIN-FLIP-RAMAN-LASER

Der Funktionsweise des SFRL liegt ein inelastischer Streuprozess der eingestrahlten Photonen an den Leitungselektronen eines Halbleiterkristalls zugrunde. Bei diesem Streuprozess wird – wie bei jedem Ramaneffekt – ein Photon der Frequenz ω_p absorbiert und *gleichzeitig* ein Photon der Frequenz ω_s emittiert. Der Energieunterschied ΔE zwischen den beiden Lichtquanten entspricht dabei dem

Übergang eines Elektrons von einem zu einem anderen Zustand des Festkörpers :

$$\hbar\omega_p = \hbar\omega_s + \Delta E \quad (3.1)$$

Ist ΔE positiv, so spricht man von einem Stokes-, ist es negativ, von einem Antistokesprozeß. Von besonderem Interesse sind dabei die niedrigsten Leitungsbänder des III - V Halbleiters Indiumantimonid (InSb), weil die magnetfeldabhängigen Aufspaltungen ΔE der elektronischen Landau- und Spinzustände aufgrund der niedrigen effektiven Masse m^* der Leitungselektronen und des daraus resultierenden sehr großen effektiven g -Faktors g^* außergewöhnlich groß sind. Die Energiezustände innerhalb des Leitungsbandes können durch

$$E(B, k_z) = E(0, 0)_{gap} + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m^*} + \hbar\omega_c \left(n + \frac{1}{2}\right) + g^* \mu_B B s \quad (3.2)$$

beschrieben werden, wobei

$E(0, 0)_{gap}$ der Bandkantenabstand bei abgeschaltetem Magnetfeld und $k_z = 0$,

$\hbar$ das Plancksche Wirkungsquantum,

k_z die Komponente des Elektronenwellenvektors parallel zum B -Feld,

m^* die effektive Elektronenmasse,

$\omega_c = \frac{eB}{m^*c}$ die Zyklotronfrequenz für ein Magnetfeld B ,

μ_B das Bohrsche Magneton,

n die Landau-Quantenzahl und

s die Spinquantenzahl

sind. Der Potentialverlauf, wie er sich aus Gl. (3.2) ergibt, ist in Abb. 3.4 schematisch für verschiedene Magnetfeldstärken dargestellt.

Spontane Ramanstreuung in n -InSb wurde erstmals von Slusher, Patel und Fleury mit Hilfe eines CO_2 Lasers beobachtet [81]. Kurz darauf gelang es dann für den *Spin-Flip-Raman-Prozeß* auch stimulierte Stokesstrahlung zu beobachten [82]. Da dieser *Spin-Umklapprozeß* dadurch charakterisiert ist, daß die Landauquantenzahl n unverändert bleibt, während sich die Spinquantenzahl s um 1 ändert ($\Delta n = 0$, $\Delta s = +1$), kann aus Gl. (3.1) zusammen mit Gl. (3.2) einfach die Frequenz ω_s der Stokesstrahlung hergeleitet werden :

$$\hbar\omega_s = \hbar\omega_p - g^* \mu_B B \quad (3.3)$$

Durch die Entdeckung der zweiten Stokes- und der ersten Antistokeslinie konnte dann der Durchstimmbereich des SFRL noch erheblich erweitert werden [83, 84]. Während bei der Stokes- bzw. der Antistokesstreuung erster Ordnung das eingestrahelte Photon die Energie $\Delta E = g^* \mu_B B$ verliert bzw. gewinnt,

muß bei der Stokesstreuung zweiter Ordnung davon ausgegangen werden, daß das gestreute Photon mit der Frequenz ω_s noch einmal an den Leitungselektronen gestreut wird und noch einmal die Energie $\Delta E = g^* \mu_B B$ verliert, d.h. für die zweite Stokeslinie gilt somit :

$$\hbar\omega_{2s} = \hbar\omega_p - 2 \cdot g^* \mu_B B \quad . \quad (3.4)$$

Seit Dirac ist der Raman-Effekt auch quantenmechanisch beschreibbar [85]. Hiernach entspricht die Spin-Flip-Raman-Streuung erster Ordnung nicht einem direkten Übergang zwischen zwei Zuständen, sondern vielmehr einem Zweiphotonenprozeß, bei dem ein virtueller Übergang von dem Anfangszustand $|n \uparrow\rangle$ zu einem Zwischenzustand $|t\rangle$ ausgeführt wird, um von diesem Zustand $|t\rangle$ auf dem Wege eines zweiten virtuellen Überganges den Endzustand $|n \downarrow\rangle$ zu erreichen. Der Energieabstand zwischen Anfangs- und Endzustand ist natürlich wieder durch $g^* \mu_B B$ gegeben. Der differentielle Wirkungsquerschnitt eines solchen Prozesses unter Berücksichtigung aller Elektronen ergibt sich als Summe über alle Landauniveaus n und alle Impulse $\hbar \mathbf{k}$ [77, 78] :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\omega_s} = \left(\frac{e^2}{m^* c^2} \right)^2 \frac{\omega_s}{\omega_p} \sum_{n, \mathbf{k}} |A|^2 \quad (3.5)$$

Das dabei auftretende Matrixelement A erhält man durch Summation über alle möglichen Zwischenzustände $|t\rangle$ [85] :

$$A = \frac{1}{m^*} \sum_t \left(\frac{\langle n \downarrow | \epsilon_s^* \cdot \mathbf{p} | t \rangle \langle t | \epsilon_p \cdot \mathbf{p} | n \uparrow \rangle}{\hbar\omega_p - (|E_t - E_{n\uparrow}|)} - \frac{\langle n \downarrow | \epsilon_p \cdot \mathbf{p} | t \rangle \langle t | \epsilon_s^* \cdot \mathbf{p} | n \uparrow \rangle}{\hbar\omega_s + (|E_t - E_{n\uparrow}|)} \right) \quad (3.6)$$

Hierbei sind ϵ_p und ϵ_s die Polarisationsvektoren von Pump- und Streuwelle, $\mathbf{p}$ bezeichnet den Impulsoperator $\hbar \nabla / i$ und $E_{n\uparrow}$, E_t und $E_{n\downarrow}$ sind die Energiezustände nach Gleichung (3.2) für den Anfangs-, den Zwischen- und den Endzustand.

Falls die Frequenz der eingestrahnten Photonen ω_p so gewählt wird, daß $\hbar\omega_p = (|E_t - E_{n\uparrow}|)$ wird, so hat das Matrixelement A nach Gl. (3.6) einen Pol bei dieser Frequenz. Die Summation wird dann von diesem Resonanzausdruck dominiert, so daß die übrigen Summanden vernachlässigt werden können. Bei Verwendung eines CO₂ Lasers ist die eingestrahlte Wellenlänge so weit von allen möglichen Übergängen entfernt, daß man die Summation in

Gl. (3.6) über viele Summanden ausführen muß. Wird jedoch ein CO Laser benutzt, so kann seine diskret veränderliche Wellenlänge so eingestellt werden, daß sie sehr nahe an den Bandkantenabstand in InSb von $E(0,0)_{\text{gap}} = 1890 \text{ cm}^{-1}$ herankommt. Da alle in Frage kommenden Übergänge innerhalb des Leitungsbandes ungleich weiter von einer möglichen Resonanz entfernt sind, muß die Summation in Gl. (3.6) nur über die auftretenden Valenzbandzustände $|v\rangle$ als Zwischenzustände $|t\rangle$ ausgeführt werden. Unter Berücksichtigung der Besetzungswahrscheinlichkeiten $f_j(\mathbf{k})$ im Valenzband ($j = v$) sowie in Anfangs- und Endzustand ($j = n \uparrow, n \downarrow$) ergibt sich dann für das Matrixelement A unter Verwendung eines CO Lasers :

$$A = \frac{1}{m^*} \sum_v \left(\frac{\langle n \downarrow | \epsilon_s^* \cdot \mathbf{p} | v \rangle \langle v | \epsilon_p \cdot \mathbf{p} | n \uparrow \rangle}{\hbar\omega_p - (|E_v - E_{n\uparrow}|)} - \frac{\langle n \downarrow | \epsilon_p \cdot \mathbf{p} | v \rangle \langle v | \epsilon_s^* \cdot \mathbf{p} | n \uparrow \rangle}{\hbar\omega_s + (|E_v - E_{n\uparrow}|)} \right) \times f_v(\mathbf{k}) f_{n\uparrow}(\mathbf{k}) (1 - f_{n\downarrow}(\mathbf{k})) \quad (3.7)$$

Weil es sich in unserem Fall um n -dotiertes InSb handelt, ist der Fermifaktor f_v für alle Valenzbandzustände gleich eins. Um die Übergangswahrscheinlichkeit zu optimieren, ist es nötig, die Temperatur des Kristalls möglichst niedrig zu halten, so daß die Besetzungswahrscheinlichkeiten des unteren Zustandes $f_{n\uparrow}$ möglichst groß und die des oberen Zustandes $f_{n\downarrow}$ möglichst klein werden. Für den experimentellen Aufbau ist es ferner von Wichtigkeit, daß die Frequenz des CO Lasers so gewählt wird, daß $\hbar\omega_p$ immer kleiner als der Bandkantenabstand $E(B,0) = |E_v - E_{n\uparrow}|$ gehalten wird. Für den Fall, daß diese beiden Ausdrücke gleich werden, wird in der Regel kein Stokesphoton emittiert, da dann das Zwischeniveau in einem realen Übergang besetzt wird, so daß eine strahlungslose Rekombination stattfinden kann. Wird die eingestrahlte Frequenz größer als der Bandkantenabstand, so gibt es immer einen Zustand im Valenzband, für den Resonanz auftritt, die dann ebenfalls zu einem realen Übergang ohne anschließende Emission führt. Aus diesen Überlegungen ergibt sich, daß nur das oberste Valenzband und die niedrigsten Leitungsbänder für den Spin-Flip-Prozeß eine entscheidende Rolle spielen.

Aus diesem Grunde ist es möglich, sich die Prozesse, die zur Spin-Flip-Raman-Streuung führen, vereinfacht zu veranschaulichen. In Bild 3.4 kann man sehen, wie das Leitungsband bei Anlegen eines externen Magnetfeldes B in die Landau- und Spinzustände aufspaltet und daß sich der Bandkantenabstand sowie die Aufspaltung der einzelnen Energiezustände mit wachsender Magnetfeldstärke

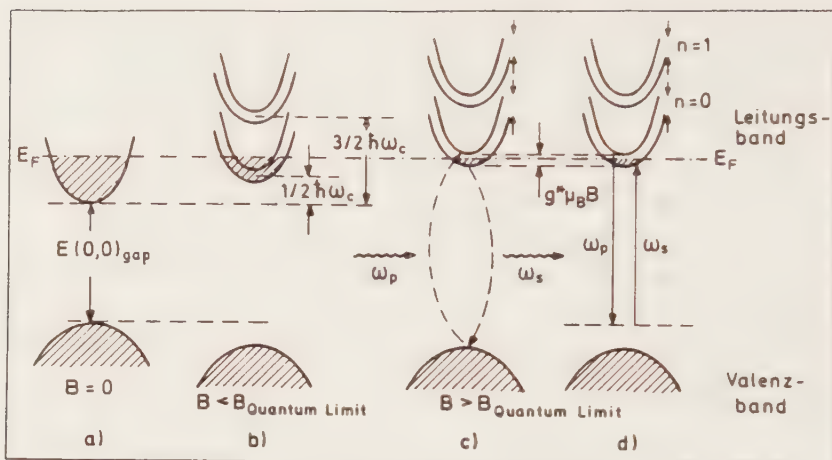


Abb. 3.4: Veranschaulichung der für die Spin-Flip-Raman-Streuung wichtigen Prozesse innerhalb der Energiebänder des InSb-Kristalles.

vergrößern. Bleibt das angelegte B -Feld unterhalb einer minimalen Feldstärke $B_{\text{Quantum Limit}}$, so daß die beiden Spinzustände eines Landau-niveaus unter der Fermikante E_F liegen, so treten im Experiment keine Spin-Flip-Prozesse auf, da in diesem Falle $f_{n\downarrow} = 1$ ist und folglich das Matrixelement A gleich Null wird (s. Gl. (3.7)). Ähnlich kann natürlich auch kein Spin-Flip-Prozeß stattfinden, wenn das angelegte Magnetfeld so stark wird, daß beide Spinniveaus oberhalb der Fermienergie liegen, da dann $f_{n\uparrow} = 0$ wird.

In Bild 3.4c ist eine vereinfachte Betrachtungsweise des Spin-Umklappvorganges dargestellt, die den Nettoeffekt des Vorganges richtig wiedergibt [80]: Ein Pumpphoton der Frequenz ω_p wird im InSb-Kristall absorbiert. Dadurch wird ein Elektron vom obersten gefüllten Valenzband in das oberhalb der Fermienergie liegende, leere Spinniveau gebracht. Das dadurch im Valenzband zurückbleibende Loch wird von einem Elektron im unteren, besetzten Spinzustand des gleichen Landau-niveaus benutzt, um unter Emission eines Photons der Frequenz ω_s zu recombiniere; dieser Übergang kann trotz der verschiedenen Spins stattfinden, da die Zustände wegen der starken Spin-Bahn-Kopplung im Valenzband gemischt sind. Als Nettoeffekt wird also ein Photon absorbiert, ein anderes emittiert und ein Spin im Leitungsband umgeklappt. Das Hauptproblem bei dieser Betrachtungsweise ist das Fehlen der virtuellen Übergänge, d.h. alle Schritte wurden als reale Übergänge zwischen realen Zuständen beschrieben. Dieses Problem

kann umgangen werden, wenn man statt des Zwei-Elektronen-Überganges den Prozeß alternativ durch einen Ein-Loch-Übergang beschreibt [80] und den Zwischenzustand als virtuell ansieht: Ein Loch, das sich anfangs in dem oberen Spinzustand $|n \downarrow\rangle$ oberhalb der Fermikante befand, geht unter Absorption eines Pumpaserphotons ω_p über einen virtuellen Zustand in der Nähe des Valenzbandes in den unteren Spinzustand $|n \uparrow\rangle$ des gleichen Landauniveaus und emittiert dabei ein Photon der Frequenz ω_s (siehe Bild 3.4d).

Zum Abschluß der kurzen Zusammenfassung der theoretischen Grundlagen des SFRL's sollte noch erwähnt werden, daß es sich bei diesem Laser nicht um einen Laserprozeß im eigentlichen Sinne handelt, da keine Besetzungsinversion nötig ist. Vielmehr kann man die für die kohärente Laserstrahlung nötige stimulierte Spin-Flip-Raman-Streuung in einer semiklassischen Beschreibung als einen parametrischen Verstärkungsprozeß verstehen. Wie aus der nicht-linearen Optik bekannt ist, kann die Wellengleichung für das elektrische Feld $\mathbf{E}_s$ der Stokesstrahlung durch

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}_s) - \frac{\omega_s^2}{c^2} \epsilon_s \mathbf{E}_s = \frac{4\pi\omega_s^2}{c^2} \mathbf{P}^{(3)}(\omega_s) \quad (3.8)$$

beschrieben werden [66, 86, 87], wobei $\mathbf{P}^{(3)}$ die nicht-lineare Polarisation dritter Ordnung ist und über die nicht-lineare Suszeptibilität $\chi_s^{(3)}$ von $\mathbf{E}_s$ und von der elektrischen Feldstärke $\mathbf{E}_p$ des eingestrahnten Laserlichtes abhängt, d.h. der Energieaustausch zwischen der Pump- und der Stokeswelle erfolgt über die nicht-lineare Polarisation dritter Ordnung des InSb-Kristalles. Die Lösung von Gl. (3.8) ergibt sich als:

$$|E_s(z)|^2 = |E_s(0)|^2 \exp[(g_s - \alpha_s)z] \quad , \quad (3.9)$$

wobei

$$g_s = \frac{16\pi^2 c^2 N_e}{\hbar \omega_s^3 n_s^2 \Gamma_s} \cdot \frac{d\sigma}{d\Omega_s} \cdot |E_p|^2 \quad (3.10)$$

den Verstärkungsfaktor für die stimulierte Ramanstreuung und α_s die lineare Absorption der Stokeswelle im InSb-Kristall beschreiben. Hierbei bedeuten N_e die Teilchendichte, n_s der Brechungsindex bei der Stokesfrequenz ω_s , Γ_s die Breite der spontanen Ramanlinie und $I_p = |E_p|^2$ die Leistungsdichte der Pumpwelle [88]. Findet dieser Ramanprozeß zwischen zwei Spiegeln der Reflektivität R statt, so kann die entstehende Rückkopplung wie bei jedem Laser zu selbsterregten Oszillationen führen. Unter der Voraussetzung, daß die ortsabhängige Leistungsdichte

der Stokeswelle der Anforderung : $I_s(z) \leq R \cdot I_s(z+L)$ genügt, ergibt sich die Schwellbedingung für diesen Raman-Laser aus Gl. (3.9) :

$$R \cdot \exp[(g_s - \alpha_s)L] \geq 1 \quad , \quad (3.11)$$

wobei L die aktive Probenlänge des InSb-Kristalls ist. Sobald also die Verstärkung größer als die Verluste werden, wächst die Intensität der Stokeswelle exponentiell mit der Leistungsdichte der Pumpwelle an (siehe Gleichungen (3.9) und (3.10)). Die dafür nötigen Resonatorspiegel werden von der Vorder- und Rückseite des InSb-Kristalls selber gebildet. Die dadurch erreichte Resonatorgüte ist ausreichend für den Laserbetrieb, da die natürliche Reflektivität R der planparallelen, polierten Stirnflächen des InSb-Kristalls aufgrund des hohen Kristallbrechungsindex ($n_s = 5.6$) etwa 36% im Infraroten beträgt.

Der für unseren Laser benutzte, quaderförmige Halbleiterkristall, dessen Abmessungen ca. $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$ betragen, besitzt, wie jeder Laser-Oszillator, verschiedene longitudinale Moden, die durch einen spektralen Abstand von

$$\Delta\nu = \frac{c}{2nL} \quad (3.12)$$

ausgezeichnet sind. Bei kleinen Pumpleistungen arbeitet der SFRL fast ausschließlich an diesen Resonanzstellen, so daß beim Durchstimmen des Magnetfeldes B und damit der Stokesfrequenz ω_s eine nahezu 100% Modulation der Stokesausgangsleistung zu beobachten ist, wodurch spektroskopische Untersuchungen zumindest sehr erschwert werden. Mit steigender Pumpleistung I_p wird jedoch die Modulation der Stokesausgangsleistung I_s zunehmend geringer, so daß sie über weite Bereiche der angelegten Magnetfeldstärke als nahezu konstant angesehen werden kann. Der Grund für die Abnahme der Modulationstiefe ist dadurch gegeben, daß der SFRL in Sättigung gerät, d.h. bei großen Pumpleistungen ist die Zahl der Elektronen im oberen Spinzustand nicht mehr klein im Vergleich zu der Gesamtzahl, so daß es zu einer Linienverbreiterung relativ zur spontanen Ramanlinie kommt. Die Verstärkung wird so groß, daß bei der geringen Güte des Resonators eine nahezu kontinuierliche Durchstimmbarkeit gegeben ist [75,89]. Aufgrund der Verbreiterung der Stokeslinie, die mit diesem Sättigungseffekt einhergeht, versucht man bei spektroskopischen Untersuchungen häufig, einen Kompromiß zwischen Linienbreite und Durchstimmbarkeit zu schließen.

3.3.3. EXPERIMENTELLE REALISIERUNG

Zur Vibrationsanregung des NO-Molekularstrahles mußte der zu entwickelnde SFRL eine genau definierte Wellenlänge emittieren, d.h. die Bestimmung des Magnetfeldes richtete sich nach der Wahl der CO-Laserpumplinie, des g -Faktors des verwendeten InSb-Kristalls und der Frequenz des für die Vibrationsanregung gewünschten $0 - 1$ Überganges in NO :

$$[E(J_1, v = 1) - E(J_0, v = 0)]_{NO} = \hbar\omega_s = \hbar\omega_{CO} - g^* \mu_B B \quad (3.13)$$

Wie oben erwähnt, gilt für die obere Begrenzung der CO-Laserfrequenz : $\hbar\omega_{CO} = \hbar\omega_p < E_{gap}(B, 0)$. Die untere Frequenz ist bei Verwendung der Stokesstrahlung durch den gewünschten Übergang in NO gegeben. Bei einem g -Faktor von 48 [75] ist die magnetfeldabhängige Ramanverschiebung rund $23 \text{ cm}^{-1}/\text{Tesla}$. Je näher der CO-Laser an die Bandkante in InSb herankommt, desto effektiver arbeitet der SFRL. Da sich jedoch der effektive Bandkantenabstand $E_{gap}(B, 0)$ um etwa $42 \text{ cm}^{-1}/\text{Tesla}$ vergrößert, ist es am günstigsten, eine CO-Laserlinie in der Nähe der gewünschten NO-Linie in der $0 - 1$ Bande zu wählen. Unter diesen Erwägungen ergibt sich für die $R_{0-1}(\frac{1}{2})$ Linie in NO ein Magnetfeld von 0.35 Tesla. Dieses Magnetfeld erweist sich darüber hinaus als sehr vorteilhaft, da der differentielle Wirkungsquerschnitt (vgl. Gleichung (3.5)) bei der vorhandenen Ladungsträgerkonzentration von $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ bei etwa 0.35 Tesla ein relatives Maximum aufweist [75].

Der für den Bau des SFRL's verwendete Magnet bestand aus Samarium Cobalt (Vocomax 145), hatte eine Luftspaltinduktion von 0.368 Tesla, eine Luftspatlänge von 25 mm, einen Poldurchmesser von 56 mm, eine Breite von 245 mm, eine Höhe von 130 mm und eine Tiefe von 75 mm. Die Magnetfeldstärke konnte reguliert werden

1. durch zusätzliche hinter den Polschuhen angebrachte Spulen, deren Drähte dick genug für einen Dauerstrom von rund 3 Ampere ausgelegt waren und
2. durch einen in der Bodenplatte befindlichen diametral magnetisierten Magnetkern, der um 180° gedreht werden konnte.

Mit den Spulen konnte eine Änderung des Magnetfeldes von bis zu maximal $\pm 25 \text{ mTesla}$, mit dem drehbaren Magnetkern noch zusätzlich von $\pm 20 \text{ mTesla}$ erzielt werden. Mit Hilfe eines selbstgebauten, digitalen Rampengenerators, der an jeder beliebigen Stelle der Rampe angehalten werden konnte, war es möglich, das Magnetfeld der Spulen kontinuierlich durchfahren zu lassen oder gezielt auf

einen gewünschten Wert zu bringen.

Wie in der Theorie zum Spin-Flip-Raman-Laser schon diskutiert wurde, war es nötig, den InSb-Kristall auf eine möglichst niedrige Temperatur abzukühlen, um einen guten Wirkungsquerschnitt, d.h. eine hohe Stokesausgangsleistung, zu erzielen. Daher wurde ein Helium-Kryostat der Firma Santa Barbara Research Ltd., der ursprünglich zur Kühlung eines IR-Detektors diente, so umgebaut, daß der InSb-Kristall über einen Kühlfinger auf nahezu die Temperatur von flüssigem Helium abgekühlt werden konnte und sich zwischen den Polschuhen im homogenen Teil des Magnetfeldes befand. Der Kryostat konnte jederzeit mit ein paar Handgriffen vom Magnetjoch zur Auffüllung mit flüssigem Helium entfernt werden. Eine Heliumfüllung hielt unter den unten näher beschriebenen Betriebsbedingungen rund 6 bis 8 Stunden. Durch entsprechende Fenster aus CaF_2 wurde der CO-Laserstrahl durch eine 50mm-Linse (L_1) auf den InSb-Kristall fokussiert (siehe Abb. 3.6). Um die erforderliche Phasenanpassung einfach realisieren zu können, waren zwei Mikrometerschrauben so an der Kryostathalterung angebracht, daß der Kristall gut kontrollierbar um die zwei relevanten Achsen gedreht werden konnte. Bei dem Pumplaser handelte es sich um den kommerziellen CO-Laser vom Typ P13 der Firma Edinburgh Instruments Ltd. Der Laserresonator wurde zum einen durch einen Germanium Auskoppelspiegel mit einem Krümmungsradius von 4 Meter und einer Reflektivität von 97% bei $5.3\ \mu\text{m}$ und zum anderen durch ein wellenlängenselektives, drehbares Reflektionsgitter mit 3600 Linien pro Zoll, einer Blaze-Wellenlänge von $5.3\ \mu\text{m}$ und einer Reflektivität von 92% in der ersten Beugungsordnung bei $5.3\ \mu\text{m}$ gebildet. Die Resonatorlänge beträgt insgesamt 178 cm. Das Laserrohr wurde bei den hier beschriebenen Experimenten mit Hilfe eines Kühlaggregates ständig auf -30°C gekühlt, um eine möglichst hohe Ausgangsleistung zu erzielen. Um gleichzeitig eine möglichst hohe Stabilität und Ausgangsleistung zu erlangen, wurde das CO-Lasergas täglich ausgewechselt. Da der SFRL extrem empfindlich gegen Erschütterungen relativ zum Pumplaser war, wurden sowohl der Spin-Flip-Raman-Laser als auch der CO-Laser in einem Abstand von etwa 0.5 m auf einen 4 m langen Doppel-T-Träger aus Stahl montiert. Laut Hersteller war der austretende CO-Laserstrahl zu besser als 98% linear polarisiert, hatte eine Amplitudenstabilität von besser als 1% und eine Frequenzstabilität von besser als 1 MHz über 10 Minuten. Der austretende IR-Strahl hatte einen kreisförmigen Durchmesser von rund 6 mm und eine Strahldivergenz von etwa 2.5 mrad. Da sich herausstellte, daß sowohl die Amplituden-

als auch die Frequenzstabilität des SFRL's durch Erhitzen des InSb-Kristalls durch das eingestrahlte Pumplicht des CO-Lasers stark beeinträchtigt wurde und da aufgrund des gepulsten Molekülstrahles kein kontinuierlicher IR-Strahl erforderlich war, wurde zwischen CO-Laser und SFRL ein Zerkhackerrad angebracht (Chopper), das dem CO-Pumplaserstrahl nur für die Dauer des Molekülstrahlpulses von rund 3 msec mit einer Repetitionsrate von 5 Hz erlaubte, auf den InSb-Kristall zu treffen. Um den SFRL so weit wie möglich vor Erschütterungen zu schützen, wurde bei der Montage des Zerkhackerrades darauf geachtet, daß es keinen direkten mechanischen Kontakt mit dem Doppel-T-Träger besaß.

Unmittelbar hinter dem SFRL befand sich eine präzise justierbare 50mm-Linse (L_2), um die Divergenz des austretenden IR-Strahls zu minimieren (siehe Abb. 3.6). Hinter der Linse befand sich eine CaF_2 Scheibe (BS) in ihrem Brewsterwinkel relativ zum auftreffenden IR-Strahl. Da der von dem SFRL kommende Strahl aus zwei Komponenten, nämlich der Pump- und der Stokesstrahlung, besteht und da diese senkrecht zueinander polarisiert sind, wurde diese Anordnung der CaF_2 Scheibe dazu verwendet, nur einen minimalen Anteil der Stokesstrahlung zu reflektieren und den Hauptanteil durchzulassen. Die transmittierte Stokesstrahlung der Frequenz ω_s wurde dann über mehrere Goldspiegel (M) von oben in die UHV-Kammer eingestrahlt (siehe Bild 3.3). Die rund 4% der IR-Strahlung, die von dem nicht entspiegelten Eintrittsfenster auf der UHV-Kammer reflektiert wurde, konnte anschließend über zwei weitere Spiegel zur IR-Strahldiagnostik verwendet werden. Hierzu wurde der reflektierte Strahl durch einen IR-Polarisator auf einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten $\text{Ge} : \text{Au}$ Detektor (Det A) fokussiert. Der Polarisator (Pol) diente dabei zur effektiven Beseitigung der noch vorhandenen Pumpstrahlintensität (Bild 3.6).

Der Hauptanteil der Stokesstrahlung gelangte jedoch in die UHV-Kammer und wurde dort mit einer 100mm-Linse in eine Multirefleksionszelle (White-Zelle) fokussiert. Diese Zelle wurde so justiert, daß der hin und her reflektierte IR-Strahl den einfallenden NO-Molekülstrahl rund 40 Mal schwach fokussiert zur Vibrationsanregung kreuzte (siehe Bild 3.5).

Die bedeutend schwächere Stokesstrahlung, die von der oben erwähnten CaF_2 Scheibe in Brewsteranordnung (BS) reflektiert wurde, gelangte durch eine NO-Referenzzelle mit CaF_2 Scheiben und einen Monochromator auf einen zweiten $\text{Ge} : \text{Au}$ Detektor (Det B). Die Referenzzelle, in der sich NO-Gas unter einem Druck von 10 hPa befand, diente zur präzisen Wellenlängenbestimmung des

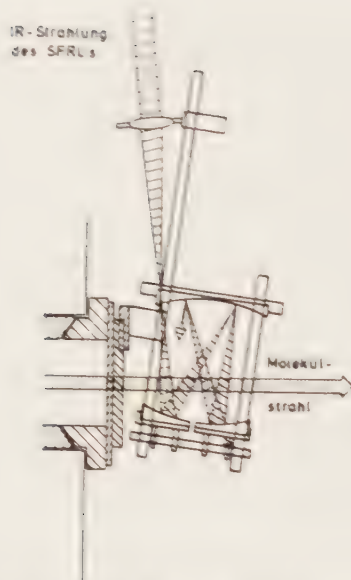


Abb. 9.5: Skizze der in der UHV-Kammer befindlichen Multirefleksionszelle.

SFRL's. An den Monochromator (MC), der wie der Polarisator zur Trennung von CO-Pumplaser- und SFRL-Strahlung diente, wurden keine besonderen Ansprüche gestellt, da Pump- und Stokesfrequenz mehrere Wellenzahlen voneinander entfernt waren. Darüber hinaus wurde der Monochromator zur Bestimmung der CO-Laserwellenlänge benutzt.

Die Ausgangssignale von beiden Detektoren wurden mit Hilfe von zwei Lock-In Verstärkern (Princeton Applied Research, Modell 124A) elektronisch verarbeitet. Die Verwendung des oben erwähnten Zerkhackerrades führte nicht nur zu einer sehr guten Frequenz- und Amplitudenstabilität des SFRL's, sondern es half auch hier bei der elektronischen Signalverarbeitung, weil es aus verstärkungstechnischen Gründen von großem Vorteil ist, mit den beiden Infrarotdetektoren ein sich periodisch veränderndes Signal, anstelle einer konstanten Intensität nachzuweisen. Das für die Lock-In Verstärker erforderliche Triggersignal wurde von dem Referenzanschluß des Zerkhackerrades geliefert. Das Intensitätsverhältnis der von den beiden Detektoren (A und B) nachgewiesenen Signale wurde mit einem analogen Ratiodometer (Princeton Applied Research, Modell 188), das von den Ausgangssignalen der beiden Lock-In Verstärker gespeist wurde, bestimmt und ständig auf einen Zwei-Kanal x, t Schreiber gegeben. Mit dem anderen Kanal dieses

Schreibers wurde das Lock-In Signal von Detektor A allein aufgezeichnet. Weil Detektor A direkt die Intensität der zur Verfügung stehenden Storessstrahlung I_A bestimmte und weil Detektor B die Intensität I_B aufnahm, die nicht von einem resonanten NO-Übergang in der Referenzzelle absorbiert wurde, bestimmt das von dem Ratiometer ermittelte Intensitätsverhältnis I_A/I_B die Frequenzstabilität des SFRL's, während das andere, ständig aufgezeichnete Signal I_A ein Maß für die relative Amplitudenstabilität des SFRL's ist. Zur Aufnahme von Absorptionsspektren wurde das Ausgangssignal des Ratiometers auch an einen zweiten Vielkanalanalysator (Norland, MCA 5400) angeschlossen (siehe auch Abb. 3.6).

3.4. GESAMTAUFBAU

Da die einzelnen, experimentellen Komponenten schon oben im Detail beschrieben worden sind, soll an dieser Stelle hauptsächlich auf das Zusammenspiel aller Teile eingegangen werden.

Der Gesamtaufbau ist in Bild 3.6 dargestellt. Das Herz der gesamten Anordnung war das schon oben erwähnte Zerkhackerrad zwischen CO- und Spin-Flüß-Raman-Laser: Von diesem wurden nicht nur die zwei Lock-In Verstärker, sondern auch der Molekülstrahl und über eine elektronische Verzögerungsschaltung der Excimer-Laser getriggert. Das Licht des UV-Lasers triggerte dann seinerseits die gesamte, oben beschriebene Elektronik für die Aufnahme der Meßdaten. Weil die Dauer des zerkhackten IR-Strahles nur geringfügig länger gewählt worden war als die Dauer des Molekülstrahlpulses, war es erforderlich, die zwei Pulse so zeitlich gegeneinander zu verschieben, daß sie sich überlappten. Dazu wurden die Signale des auf der UHV-Kammer befindlichen Detektors A und des Quadrupol-massenspektrometers durch einfache Höhenverstellung des Zerkhackerrades mit Hilfe eines Mikrometertisches zeitlich in Übereinstimmung gebracht. Die zeitliche Verzögerung zwischen Molekülstrahl und Excimer-Laser konnte elektronisch so eingestellt werden, daß der ionisierende UV-Laser in die Mitte des Molekülstrahlpulses traf.

Trotz des Doppel-T-Trägers traten bisweilen kurzzeitige Stabilitätsprobleme mit dem SFRL aufgrund von geringfügigen Erschütterungen des Laborbodens (z. B. durch das Vorbeifahren eines LKW's) auf. Da diese Störungen nur recht selten in Erscheinung traten und da der SFRL nach höchstens 20 bis 30 Sekunden wieder die alten Werte für die Amplitude I_A und für die Frequenz I_A/I_B selbständig erreichte, wurde anstelle einer recht komplizierten aktiven Stabilisierungseinrich-

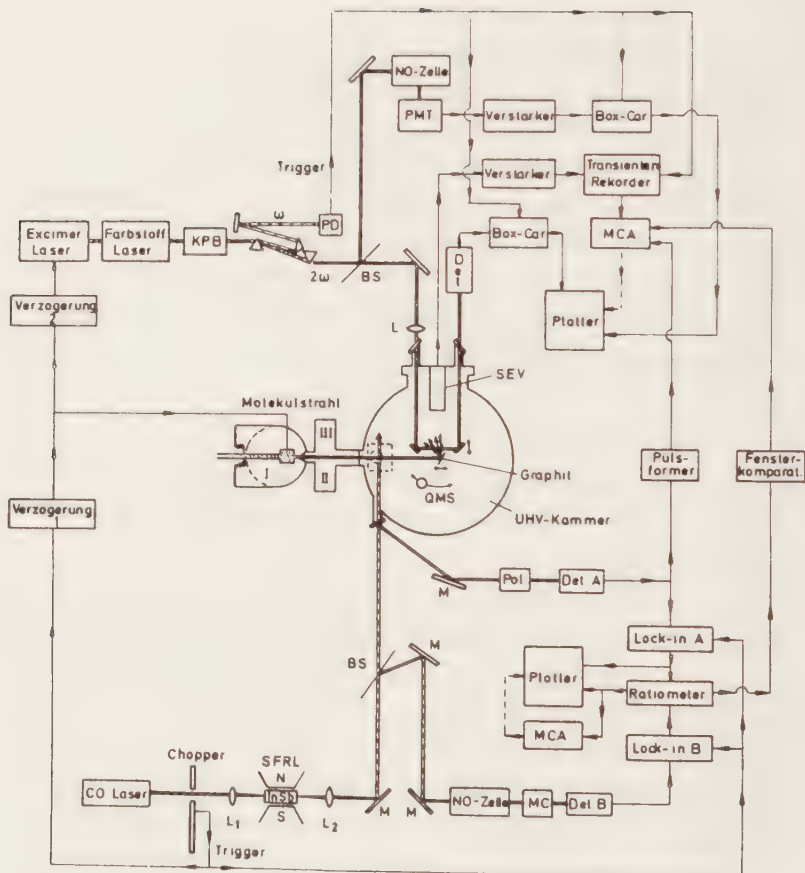


Abb. 3.6: Schematische Darstellung des Gesamtaufbaues für die vorliegenden Messungen.

tung eine alternative Lösung gewählt: Der Vielkanalanalysator zur Mittelung des Ionensignales wurde so geschaltet, daß er nur dann Daten für die laufende Messung sammelte, wenn der SFRL stabil arbeitete. Wie im nächsten Kapitel gezeigt wird, reichte die Ausgangsleistung des SFRL's aus, den gewünschten $R(\frac{1}{2})$ Übergang im Molekülstrahl zur Sättigung zu pumpen; d.h. kleinere Schwankungen in der Ausgangsleistung des SFRL's hatten nur einen vernachlässigbaren Einfluß auf die Anzahl der vibrationsangeregten Teilchen. Kleinere Abweichungen von der einmal eingestellten Frequenz des SFRL's konnten jedoch aufgrund der kleinen Linienbreite im Molekülstrahl zu großen Schwankungen in der ef-

fektiven Anregungsrate führen und so die beabsichtigten Messungen empfindlich beeinträchtigen. Deshalb reichte es aus, das für den Vielkanalanalysator entscheidende Stabilitätskriterium auf die Frequenz des SFRL's zu konzentrieren. Zu diesem Zwecke wurde ein selbstgebauter *Fenster-Komparator* so zwischen dem analogen Ausgangssignal des Ratiometers und dem Triggereingang des Vielkanalanalysators geschaltet, daß nur dann Meßdaten aufgezeichnet werden konnten, wenn sich die Frequenz I_A/I_B zwischen zwei frei wählbaren Schranken befand.

Um sicher zu sein, daß die im Experiment nachgewiesenen Teilchen wirklich von der IR-Anregung durch den SFRL herrührten, wurde das Zerhackerrad so umgebaut, daß es einerseits den IR-Strahl mit einer Frequenz von 5 *Hz* zerhackte, aber andererseits den dazu synchronisierten Molekülstrahl und Excimer-Laser mit einer Repetitionsrate von 10 *Hz* triggerte. Auf diese Weise analysierte der Excimer-Laser gepumpte Farbstofflaser mit einem Schuß die Besetzung des zu untersuchenden Rotationszustandes ohne SFRL und mit dem nächsten Laserschuß die Besetzung des gleichen Zustandes nach vorheriger Vibrationsanregung durch den SFRL. Indem der synchronisierte Vielkanalanalysator durch den Detektor A ebenfalls mit 10 *Hz* zwischen zwei internen Speichern hin und her geschaltet wurde, konnte man also alle zustandsaufgelösten Messungen so ausführen, daß *simultan* die Besetzung eines Zustandes *mit* und *ohne* IR-Anregung aufgezeichnet wurde. Mit dieser Methode war es also möglich, eine Hintergrundkorrektur durchzuführen, die nicht nur $v = 1$ Moleküle, die vom Eingangsstrahl herrührten oder die durch die Oberfläche angeregt worden waren, sondern auch eventuell störende Streulicht-, Restgas- oder elektronische Effekte berücksichtigte.

4. MESSPRINZIP

Sowohl der zustandsselektiven Präparation der einfallenden Moleküle als auch der zustandsspezifischen Charakterisierung der Teilchen vor und nach der Oberfläche liegen in dieser Arbeit die spektroskopischen Eigenschaften des NO-Moleküls zugrunde. NO ist das einzige chemisch stabile zweiatomige Molekül mit einem ungepaarten Valenzelektron mit Bahndrehimpuls 1. Die Projektion dieses Bahndrehimpulses $\tilde{L}$ und des Spins $\tilde{S}$ auf die Kernverbindungsachse bilden im elektronischen Grundzustand die guten Quantenzahlen $\Lambda = 1$ und $\Sigma = \frac{1}{2}$, die sich zu dem Gesamtdrehimpuls Ω addieren. Da $\tilde{L}$ und $\tilde{S}$ parallel oder antiparallel zueinander orientiert sein können, kann Ω zwei Werte, nämlich $\frac{1}{2}$ oder $\frac{3}{2}$ annehmen, was aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung zu einem energetischen Abstand der beiden elektronischen Grundzustände $X^2\Pi_{1/2}$ und $X^2\Pi_{3/2}$ von etwa 123 cm^{-1} führt.

Die Projektion Ω der beiden Drehimpulse auf die Molekülachse bildet zusammen mit dem senkrecht auf der Kernverbindungsachse stehenden Rotationsvektor $\tilde{N}$ den Gesamtdrehimpuls $\tilde{J}$ des Moleküls. Da die Projektion Ω für jede Rotationsquantenzahl J zwei entgegengesetzt gerichtete Einstellungsmöglichkeiten relativ zur Molekülrotation $\tilde{N}$ besitzt, muß bei der spektroskopischen Untersuchung noch die Λ -Verdopplung der Rotationsniveaus in zwei Zustände entgegengesetzter Parität (+ und -) berücksichtigt werden. Diese energetische Aufspaltung ist jedoch größenordnungsmäßig rund vier bis fünf Zehnerpotenzen kleiner als der Abstand der elektronischen Grundzustände $X^2\Pi_{1/2}$ und $X^2\Pi_{3/2}$.

Da im elektronisch angeregten $A^2\Sigma$ -Zustand die Projektion des elektronischen Bahndrehimpulses auf die Molekülachse Null ist, koppelt die Molekülrotation $\tilde{N}$ direkt mit dem Spin $\tilde{S}$ zum Gesamtdrehimpuls $\tilde{J}$. Da der Spin $\tilde{S}$ zwei Einstellungsmöglichkeiten relativ zum Rotationsvektor $\tilde{N}$ besitzt, muß schließlich noch die Spin-Rotationsaufspaltung, die jedoch noch kleiner als die Λ -Aufspaltung ist, berücksichtigt werden.

Bei Übergängen zwischen den einzelnen Rotationszuständen können aufgrund der Auswahlregel für Dipolübergänge $\Delta J = J' - J'' = -1, 0, +1$ zwischen P, Q und R Zweigen unterschieden werden, wobei J' das obere und J'' das untere Niveau bezeichnen. Bei den UV-Übergängen erhält der Zweigname im allgemeinen noch zwei Indexzahlen, von denen die erste das Feinstrukturniveau im elektronisch angeregten $A^2\Sigma$ -Zustand und die zweite den betroffenen $X^2\Pi$ -Zustand angibt.

4.1. IR-VIBRATIONSANREGUNG

Zur Vibrationsanregung des Molekülstrahles vor der Oberfläche war es nötig, den oben beschriebenen Spin-Flip-Raman-Laser auf eine Resonanzlinie in der $v = 0 \rightarrow v = 1$ Bande von NO zu fahren, die von einem ausreichend populierte Rotationszustand J'' im Vibrationsgrundzustand ausgeht. Daher kommen für den geplanten IR-Pumpprozeß im Prinzip nur die drei niedrigsten J -Zustände im elektronischen $X^2\Pi_{1/2}$ Grundzustand in Frage.

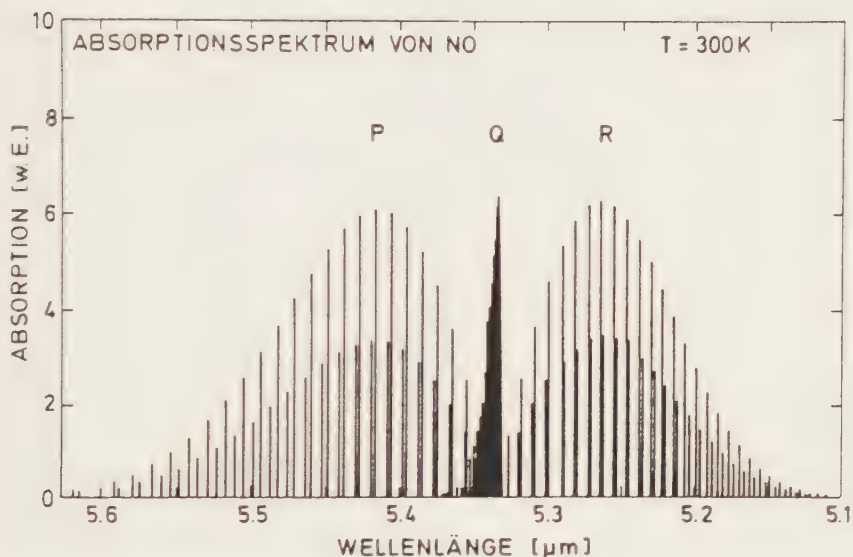


Abb. 4.1: Computer-Simulation des IR-Absorptionsspektrum von NO in der $v = 0 \rightarrow v = 1$ Bande.

Mit Hilfe einer Computer-Simulation wurde das Übersichtsspektrum dieser Bande von NO in Bild 4.1 berechnet. Man kann in dieser Simulation deutlich die Existenz von P, Q und R Zweigen unterscheiden. Um mit dem SFRL gezielt auf eine ausgewählte Absorptionslinie in diesem Spektrum fahren zu können, ist beispielsweise die genaue Kenntnis des g -Faktors des verwendeten InSb-Kristalls von Bedeutung. Zu der Bestimmung dieses Faktors und zur gleichzeitigen Überprüfung unserer spektroskopischen Identifikationsmethode ist es z.B. sinnvoll, ein Teil des IR-Spektrums aufzuzeichnen, es mit Hilfe der Computer-Simulation zu identifizieren, daraus den g -Faktor abzuleiten und diesen mit der Literatur zu vergleichen.

Fokussiert man den CO-Laser mit einer Frequenz, die kleiner als der Bandkantenabstand ist, auf den gekühlten InSb-Kristall und untersucht man die spektralen Komponenten der von dem Kristall emittierten Strahlung, indem man das Gitter des Monochromators (MC) mit einem Motor kontinuierlich dreht, so zeichnet Detektor B ein Spektrum auf, bei dem man in unserem Falle deutlich drei Anteile unterscheiden kann (siehe Abb. 4.2).

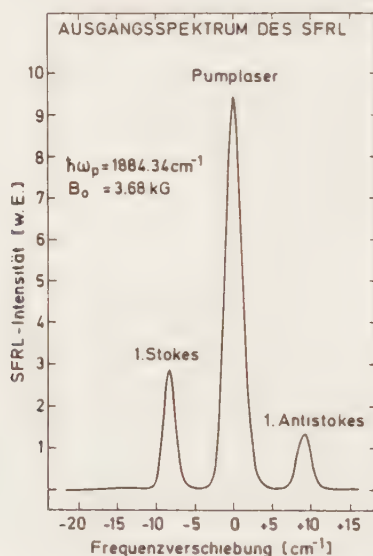


Abb. 4.2: Spektral Zerlegung der Strahlung des SFRL's bei konstantem Magnetfeld B_0 .

Neben der intensitätsmäßig dominierenden CO-Laserpumpstrahlung (ω_p) sind auch die Intensitäten der ersten Stokes- und der ersten Antistokesstrahlung (ω_s, ω_{as}) zu erkennen. Aus der Messung dieses Intensitätsverhältnisses und der absoluten Gesamtausgangsleistung des SFRL's konnte die absolute Leistung der emittierten Stokesstrahlung gut abgeschätzt werden.

Im folgenden verblieb der Monochromator unverändert auf der Wellenlänge der ersten Stokeslinie eingestellt. Dabei waren die Ein- und Austrittsspalte des Monochromators so groß gewählt worden, daß sein Gitter bei der Durchstimmung des Magnetfeldes nicht nachjustiert werden mußte. Da die Durchstimmbarkeit des verwendeten SFRL's durch das nur relativ gering veränderbare Magnetfeld recht begrenzt war, wurde das oben erwähnte Testspektrum im Q -Zweig von NO

aufgenommen, weil in diesem Zweig der Abstand zwischen den einzelnen Absorptionslinien verhältnismäßig klein ist (siehe Bild 4.1). Um Absorptionsspektren von NO aufzunehmen, wurde mit Hilfe des oben erwähnten Rampengenerators das Magnetfeld B des SFRL's kontinuierlich erhöht und das Ausgangssignal des Ratiometers I_A/I_B in Abhängigkeit von B aufgezeichnet. Die sich daraus ergebenden Spektren sind also automatisch auf eine konstante Intensität der Stokesstrahlung normiert.

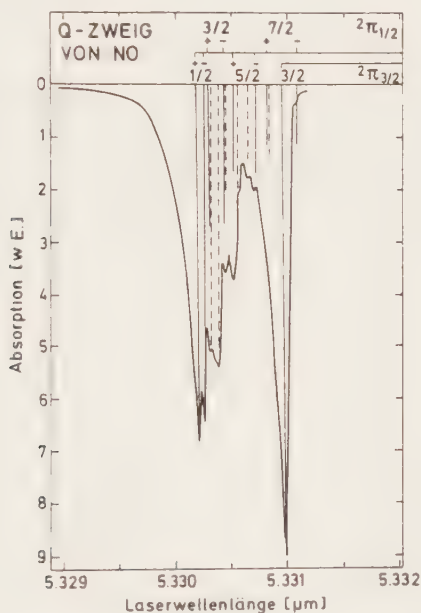


Abb. 4.3: Gemessene Absorptionslinien im Q-Zweig von NO im Vergleich zu einer Computer-Simulation.

In Bild 4.3 ist ein typisches Absorptionsspektrum für den Q-Zweig von NO dargestellt. Alle erkennbaren Strukturen in diesem Spektrum können mit Hilfe der auch eingezeichneten Computer-Simulation eindeutig identifiziert werden. Genauer gesagt waren zwei identische Computer-Ausdrucke (gestrichelt und ununterbrochen gezeichnet) erforderlich, die gegeneinander um den Abstand zwischen der $P_{9-8}(13)$ Linie und der $P_{7-8}(25)$ Linie des CO-Lasers verschoben werden mußten, um alle aufgelösten Linien in dem gemessenen Absorptionsspektrum erklären zu können. Man muß also davon ausgehen, daß bei einer Laserrohrtemperatur von rund $-30^\circ C$ der CO-Laser bei der gewählten Gittereinstellung

zwei Pumplinien vergleichbarer Intensität gleichzeitig emittiert. Dieses Problem kann bei vielen CO-Laserlinien dadurch vermieden werden, daß man das Gitter auf eine Flanke der CO-Linie und nicht auf ihr Intensitätsmaximum einstellt. Nach der Identifizierung aller Linien war es also möglich, jedem Übergang im Q-Zweig von NO ein Magnetfeld zuzuordnen.

Wie in der Theorie des Spin-Flip-Raman-Lasers gezeigt wurde, ist die Frequenz des SFRL's direkt proportional zum angelegten Magnetfeld B :

$$\hbar\omega_s = \hbar\omega_p - g^* \mu_B B \quad (4.1)$$

d.h. trägt man die Frequenz der identifizierten Übergänge als Funktion des zugehörigen Magnetfeldes auf, so erhält man eine Gerade, aus deren Steigung man den g -Faktor des verwendeten InSb-Kristall bestimmen kann.

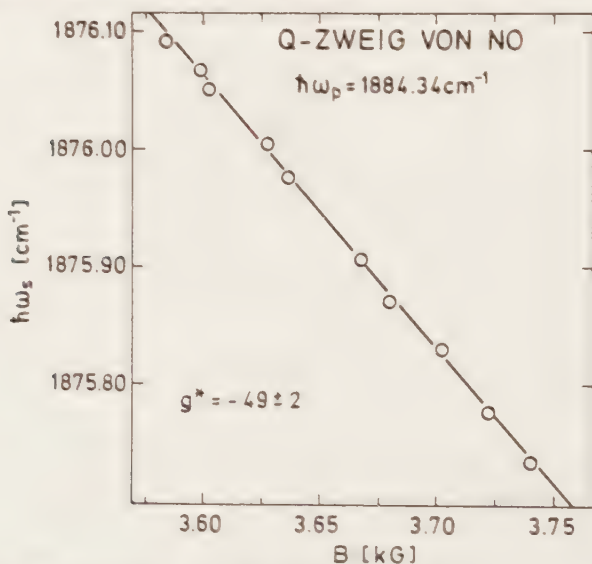


Abb. 4.4: Bestimmung des effektiven g -Faktors des verwendeten InSb-Kristalls aus den oben identifizierten Absorptionslinien des Q-Zweiges.

Lineare Regression der in Bild 4.4 dargestellten Meßergebnisse führte zu einem effektiven g -Faktor von $g^* = -(49 \pm 2)$. Dies entspricht einer magnetfeldabhängigen Stokesverschiebung von $-23.0 \text{ cm}^{-1}/\text{Tesla}$. Erwartungsgemäß schneidet die auf diese Weise gefundene Gerade die Ordinate bei der Frequenz des eingestrahnten CO-Lasers von 1884.34 cm^{-1} . Da der so bestimmte g -Faktor in guter

Übereinstimmung mit dem in der Literatur zitierten Wert von -48 [75] ist, kann auch die Gültigkeit unserer Methode der Linienidentifikation als nachgewiesen betrachtet werden.

Durch die Wahl anderer CO-Pumplinien und Variation des Magnetfeldes war es nun auch möglich, die gewünschten Linien im R -Zweig in der NO -Referenzzelle zu spektroskopieren.

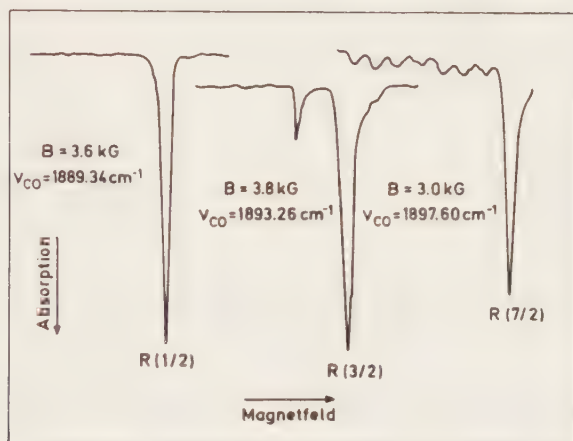


Abb. 4.5: Gemessene Absorptionslinien im R -Zweig von NO .

In Bild 4.5 sind drei der ersten vier Absorptionslinien des R -Zweiges unter Angabe der dazu verwendeten CO-Laserpumplinien und des ungefähren Magnetfeldes abgebildet. Die $R(\frac{5}{2})$ Linie wurde ausgelassen, da sie frequenzmäßig so weit von jeder CO-Linie entfernt ist, daß eine nicht vertretbare Spulenstromstärke von mehr als 14 Ampere erforderlich gewesen wäre, um die nötige Ramanverschiebung zu erzielen. Für alle folgenden Experimente wollen wir uns nur noch auf die $R(\frac{1}{2})$ Linie konzentrieren, da diese Linie für den Vibrationsanregungsprozeß im Strahl am günstigsten erscheint und deshalb auch als Grundlage für den Bau des Magnetjoches des SFRL's verwendet worden war (siehe oben).

Führt man das Magnetfeld des SFRL's sehr langsam über die oben gezeigte $R(\frac{1}{2})$ Linie, so spaltet diese deutlich in zwei Komponenten auf, deren Intensitätsverhältnis weitgehend unabhängig von der präzisen Gitterposition der 1889.34 cm^{-1} CO-Laserlinie ist. Wie in dem folgenden Unterkapitel *UV-Nachweis* verifiziert werden wird, handelt es sich bei dieser Aufspaltung um die Λ -Aufspaltung im $X^2\Pi_{1/2}$ System von NO . Aus der erforderlichen Magnet-

feldänderung, um von der $R(-\frac{1}{2})$ zu der $R(+\frac{1}{2})$ Linie zu fahren, kann der spektrale Abstand der beiden Linien zu etwa 80 MHz abgeschätzt werden.

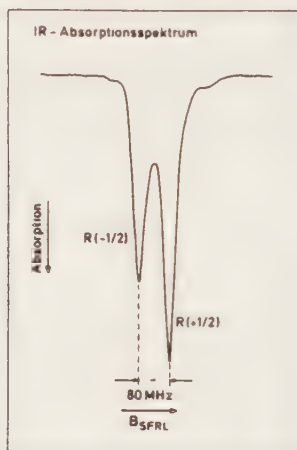


Abb. 4.6: Gemessene Δ -Aufspaltung der $R(\frac{1}{2})$ Absorptionslinie in NO.

Die in Bild 4.6 dargestellte Auflösung der Δ -Komponente im R -Zweig von NO gibt also mit 80 MHz eine grobe Abschätzung der oberen Grenze für die Linienbreite des hier verwendeten Spin-Flip-Raman-Lasers.

Für die geplante Vibrationsanregung wird der SFRL nun entweder auf die $R(-\frac{1}{2})$ oder $R(+\frac{1}{2})$ Linie abgestimmt und die resultierende Stokesstrahlung dieser Frequenz in die in der UHV-Kammer befindlichen Multirefleksionszelle fokussiert. Zur Überprüfung, ob diese Methode wirklich geeignet ist, die NO-Moleküle vor der Oberfläche vibrationsmäßig anzuregen, ist eine zustandsselektive Untersuchung des Molekülstrahles nach der Multirefleksionszelle mit dem oben beschriebenen UV-Lasersystem erforderlich.

4.2. UV-NACHWEIS

Wie in Abschnitt 3.1. beschrieben, kann der UV-Laserstrahl entweder den einfallenden Molekülstrahl zwischen Multirefleksionszelle und Oberfläche oder den von der Oberfläche gestreuten Strahl zur zustandsselektiven Analyse kreuzen. Um das Streuverhalten des Vibrationszustandes $v = 1$ mit dem Farbstofflasersystem untersuchen zu können, muß das UV-Spektrum der $0 - 1$, der $1 - 1$ oder $2 - 1$ Bande von NO gut bekannt sein; dabei bezeichnet die erste Ziffer den Vibrationszustand des oberen und die zweite Ziffer den des unteren elektronischen Niveaus. Ähnlich wie für den infraroten Wellenlängenbereich, wurde auch zur automati-

schen Identifikation der Fluoreszenzlinien mit Hilfe eines Computerprogrammes das UV-Spektrum simuliert.

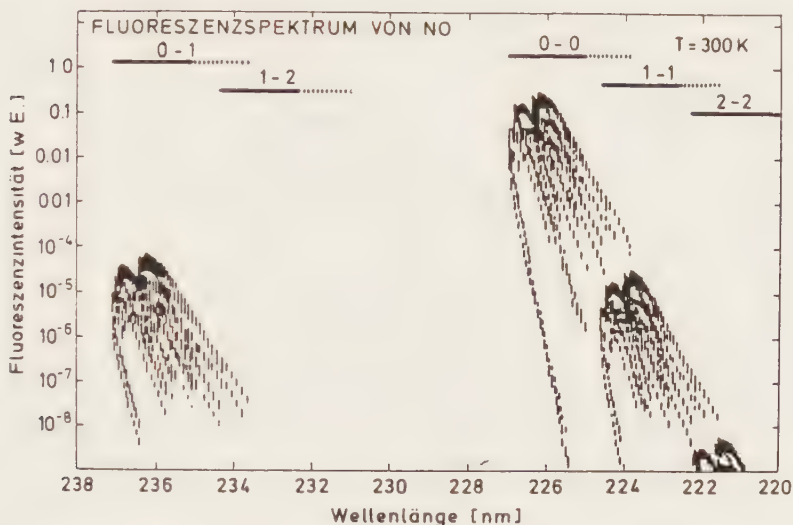


Abb. 4.7: Computer-Simulation des UV-Fluoreszenzspektrums von NO.

In Bild 4.7 ist ein Computerausdruck gezeigt, der ein Übersichtsfluoreszenzspektrum von NO zwischen 220 und 238 nm bei einer Gastemperatur von 300 K wiedergibt. Da sich die Intensitäten der einzelnen Vibrationsbanden aufgrund der verschiedenen Boltzmann-Faktoren um mehrere Größenordnungen unterscheiden können, wurde in Bild 4.7 eine logarithmische Skala für die Ordinate gewählt. Die Auswahl von kommerziell erhältlichen Verdopplerkristallen sowie die Größe der Franck-Condon Faktoren für die verschiedenen in Frage kommenden Vibrationsbanden führte zu der Entscheidung, die beabsichtigten Messungen in der 0 – 1 Bande von NO bei etwa 236 nm durchzuführen.

In Bild 4.8 ist als Beispiel ein Teil des Fluoreszenzspektrums der 0 – 1 Bande, wie es in der Referenzzelle aufgenommen wurde, dargestellt. Mit Hilfe der dort auch abgebildeten Computer-Simulation war jederzeit eine schnelle Identifizierung der gemessenen Linien möglich.

Um zu klären, ob eine ausreichende Vibrationsanregung des einfallenden Molekülstrahles mit dem beschriebenen SFRL und der Multirefleksionszelle erreichbar ist, wurde der Spin-Flip-Raman-Laser auf die $R(-\frac{1}{2})$ Linie abgestimmt und der Farbstofflaserstrahl so plaziert, daß er den Molekülstrahl zwischen Multi-

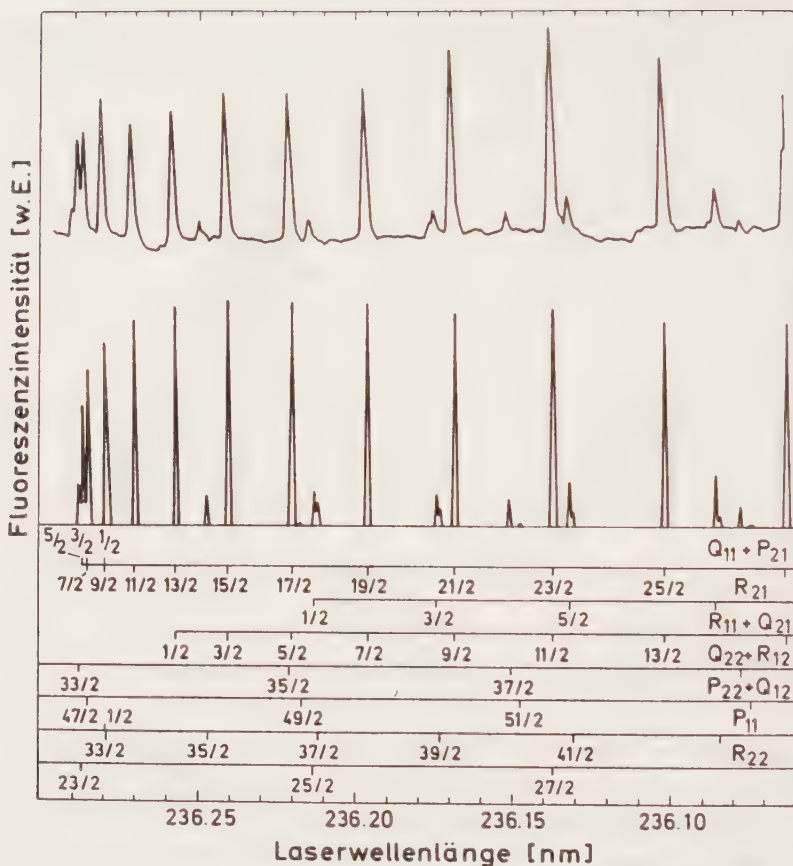


Abb. 4.8: In der Referenzzelle gemessenes Fluoreszenzspektrum von NO in der 0 – 1 Bande im Vergleich zu einer Computer-Simulation.

reflektionszelle und Oberfläche kreuzte. Bild 4.9 zeigt ein Ionenspektrum, das mit Hilfe der auf Seite 25 unter a) beschriebenen Methode aufgenommen wurde; d.h. der Farbstofflaser durchfuhr frequenzmäßig den Wellenlängenbereich des oben gezeigten Spektrums der 0 – 1 Bande, während die Ausgangssignale beider Boxcar-Integratoren, von denen einer mit dem Signal des Ionenervielfachers der UHV-Kammer und der andere von dem Signal des Photovervielfachers der Referenzzelle gespeist wurden, gleichzeitig aufgezeichnet wurden. Wie Abbildung 4.9 zeigt, konnte die Bevölkerung des $v = 1, J = \frac{3}{2}$ Zustandes nur über den $Q_{11} + P_{21}$ sowie über den R_{21} Zweig nachgewiesen werden (siehe Bild 4.9), wenn der SFRL auf den $R(-\frac{1}{2})$ Übergang eingestellt worden war. Wählte man hingegen mit dem

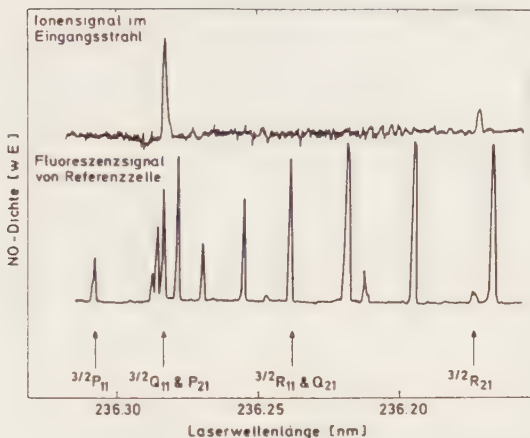


Abb. 4.9: Gemessenes Ionenspektrum des einfallenden Molekülstrahles nach der Multirefleksionszelle, in die das IR-Licht des auf die $R(-\frac{1}{2})$ Linie abgestimmten SFRL's fokussiert wurde, im Vergleich zu dem simultan aufgenommenen Fluoreszenzspektrum der Referenzzelle.

SFRL die $R(+\frac{1}{2})$ Linie, so konnte der Nachweis mit dem Farbstofflaser nur über den P_{11} und den $R_{11}\&Q_{21}$ Zweig erfolgen. Die Erklärung für diese Beobachtung kann schnell in Form des Termschemas in Abb. 4.10 gegeben werden :

Die Linienbreite des SFRL's ist so schmal, daß er vor der Oberfläche nur eine Lambda-Komponente eines Rotationszustandes vibrationsmäßig anregt. Wie aus Abbildung 4.10 ersichtlich ist, können somit zum Nachweis der Besetzung des $v = 1, J = -\frac{3}{2}$ Zustandes nur die eingezeichneten, erlaubten Übergänge dienen, die von der entsprechenden A-Komponente des $\frac{3}{2}$ Zustandes ausgehen. Die obige Deutung, daß die zwei in der Referenzzelle beobachteten Komponenten der $R(\frac{1}{2})$ Linie durch die A-Aufspaltung bedingt sind, konnte hier also mit der zustandsselektiven Abfrage der entsprechenden Niveaus durch den Farbstofflaser bestätigt werden.

Weil das nach der Oberfläche zu erwartende Ionensignal viel schwächer sein wird als das des einfallenden Molekülstrahls, wurde im folgenden die auf Seite 25 unter b) beschriebene Methode zur zustandsselektiven Untersuchung verwendet : Nachdem der Farbstofflaser mit Hilfe der Fluoreszenzzelle auf den zu untersuchenden J -Zustand abgestimmt worden war, mittelte der Vielkanalanalysator über den Transienten-Recorder das entstehende Ionensignal für eine beliebige hohe Anzahl

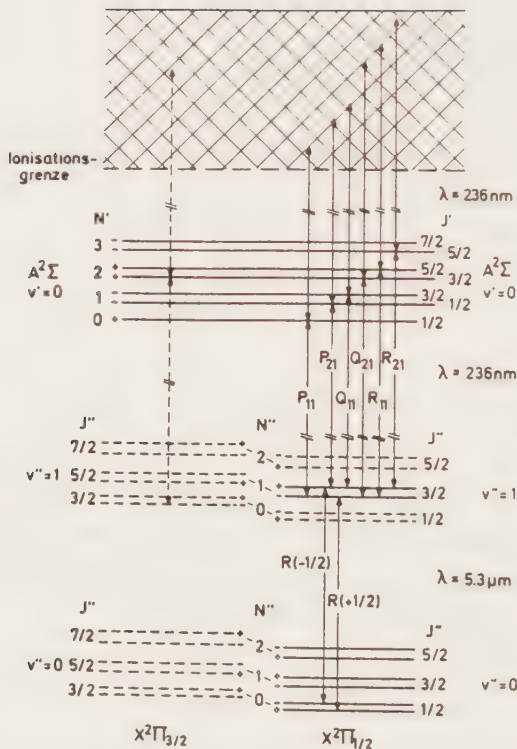


Abb. 4.10: Termschema zur Erklärung des Einflusses der Λ -Aufspaltung auf den IR-Anregungsprozeß und den Zwei-Photonen UV-Nachweis.

von Laserschüssen. Wie oben beschrieben, wurde dabei das Ionensignal mit einer Schaltfrequenz von 10 Hz simultan in zwei verschiedenen Speichern des Vielkanalanalysators gesammelt: einmal *mit* und einmal *ohne* die Anregung durch den SFRL.

In Bild 4.11 ist ein typisches auf diese Weise aufgenommenes Ionensignal, das von der IR-Anregung durch den $R(+\frac{1}{2})$ Übergang und dem UV-Nachweis durch den R_{11} & Q_{21} Zweig herrührte, dargestellt. Hierbei ist die Fläche unter der abgebildeten Kurve ein Maß für die Anzahl der Moleküle, die sich vor der Oberfläche in dem $v = 1, J = \frac{3}{2}$ Zustand befanden. Subtrahiert man von der Fläche "mit SFRL" die Fläche "ohne SFRL", so werden bei der folgenden, weiteren Auswertung nur die $v = 1, J = \frac{3}{2}$ Moleküle berücksichtigt, die der Anregung durch den Spin-Flip-Raman-Laser zuzuschreiben sind.

Wenn man diese Differenzfläche für verschiedene Laserstrahlpositionen x senk-

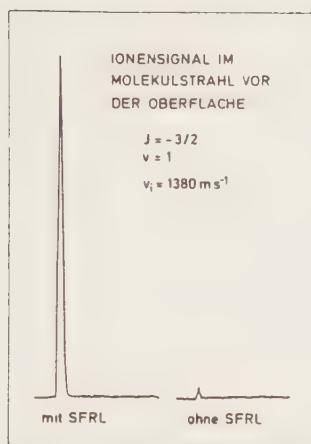


Abb. 4.11: Über 100 UV-Laserschüsse gemitteltes Ionensignal bei der Untersuchung des $v = 1, J = \frac{3}{2}$ Zustandes des einfallenden Molekülstrahles zwischen der Multirefleksionszelle und der Oberfläche.

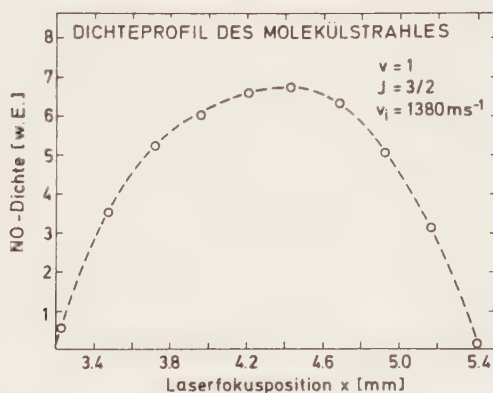


Abb. 4.12: Zustandsaufgelöstes, eindimensionales Dichteprofil des einfallenden NO-Molekülstrahles.

recht zum einfallenden NO Molekülstrahl ermittelt, so kann man ein zustandsaufgelöstes, eindimensionales Dichteprofil des Molekülstrahles vor der Oberfläche aufnehmen. Aus Bild 4.12 kann man abschätzen, daß der Molekülstrahl vor der Oberfläche eine Halbwertsbreite von rund 1.5 mm besaß. Aus dieser Messung wurde auch die optimale Laserposition x_{max} für Experimente im Eingangsstrahl bestimmt, bei der die Ionenausbeute ein Maximum hatte.

Zur Beantwortung der Frage, wieviele der einfallenden NO-Moleküle vibrations-

mäßig mit dem IR-Laser angeregt werden konnten, wurde die relative Zahl der angeregten Teilchen – ähnlich ermittelt wie in Bild 4.11 – in Abhängigkeit von der eingestrahlten SFRL-Intensität bestimmt. Dabei wurde die IR-Intensität durch zwei hintereinander aufgestellte Polarisatoren verändert, indem der direkt hinter dem SFRL befindliche Polarisator gegenüber dem zweiten, der die Richtung der Laserpolarisation konstant hielt, verdreht wurde. Wie aus dem Termschema in Bild 4.10 hervorgeht, führt der IR-Pumpprozess

$$v = 0, J = +\frac{1}{2}, \Omega = \frac{1}{2} \longrightarrow v = 1, J = -\frac{3}{2}, \Omega = \frac{1}{2}$$

zu einem Ionensignal, wenn der Farbstofflaser auf einen entsprechenden UV-Übergang abgestimmt wird. Wie weiter unten in diesem Kapitel gezeigt werden wird, ist dieses Ionensignal der Bevölkerung des durch die IR-Strahlung populierte Niveaus proportional.

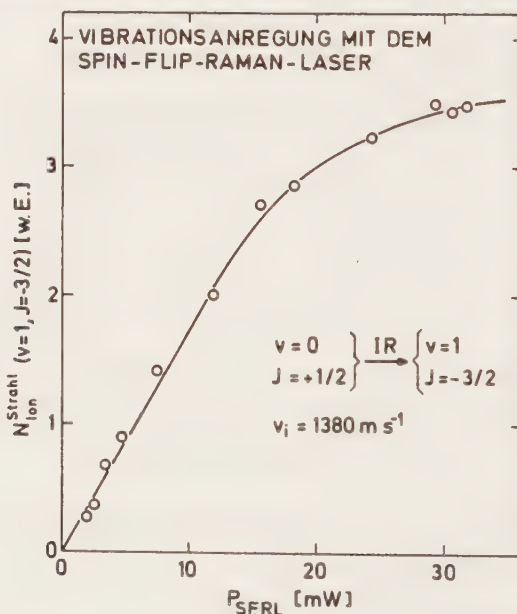


Abb. 4.13: Bevölkerung des durch den IR-Pumpprozess populierte $v = 1, J = -\frac{3}{2}$ Zustandes im einfallenden NO-Molekülstrahl vor der Oberfläche als Funktion der eingestrahlten SFRL-Leistung.

In Bild 4.13 ist das relative Ionensignal, das von dem anregenden SFRL herrührt, in Abhängigkeit von der eingestrahlten, resonanten IR-Leistung aufgetragen.

Die angegebene Stokesleistung wurde unmittelbar hinter dem SFRL gemessen. Die wichtigste Folgerung von dieser graphischen Darstellung ist die Beobachtung, daß die Ausgangsleistung des Spin-Flip-Raman-Lasers ausreicht, den gewählten IR-Übergang zur Sättigung zu pumpen. Zum einen bedeutet dies, daß kleinere Intensitätsschwankungen in der Ausgangsleistung des SFRL's nur vernachlässigbare Änderungen in der absoluten Anregungsrate bewirken und zum anderen, daß wir relativ einfach abschätzen können, wieviel Prozent des Eingangsstrahles vibrationsmäßig angeregt wurde: In Sättigung sind die zwei Zustände eines Zwei-Niveausystems gleich stark bevölkert. Die relative Bevölkerung des unteren Zustandes $v = 0, J = \frac{1}{2}$ kann einfach mittels der gewichteten Boltzmann-Faktoren abgeschätzt werden. Unter Berücksichtigung der vorliegenden Strahlcharakteristik und der A-Aufspaltung ergibt sich somit für den Molekülstrahl vor der Oberfläche, daß rund 5% der einfallenden Teilchen durch den SFRL vibrationsmäßig angeregt worden sind.

Bei der Suche nach dem Verbleib der Vibrationsenergie dieser Teilchen nach dem Streuprozeß war es erforderlich, auch nach der Oberfläche zustandsaufgelöste Messungen vorzunehmen. Dazu wurde der Farbstofflaserstrahl so verschoben, daß er nicht mehr den einfallenden Molekülstrahl, sondern die gestreuten Teilchen kreuzte. Die übrige experimentelle Anordnung blieb dabei unverändert.

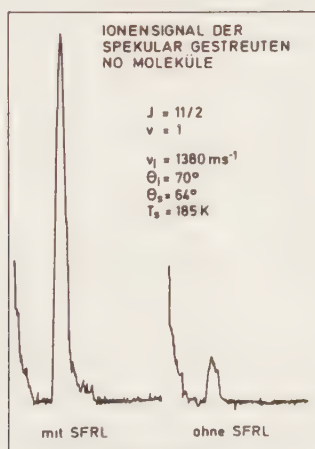
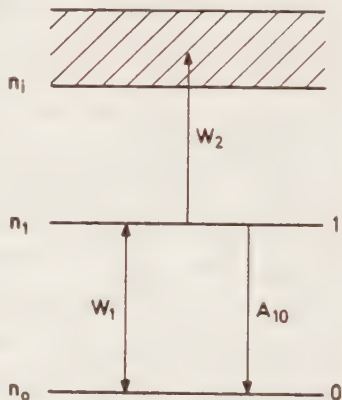


Abb. 4.14: Typisches zustandsaufgelöstes Ionensignal der gestreuten Teilchen nach der Oberfläche.

Wie man in Bild 4.14 erkennt, verursacht die IR-Anregung vor der Oberflä-

che auch eine beachtliche Bevölkerung des $v = 1$ Zustandes nach der Oberfläche. Durch die Oberflächenwechselwirkung bedingt, findet man jedoch nach der Streuung nicht nur *einen* Rotationszustand, sondern *alle* J Zustände bevölkert. Da die Besetzung der Rotationsniveaus mit Hilfe der resonanten Zweiphotonenionisation gemessen wird, muß noch geklärt werden, wie das Ionensignal S von der Bevölkerung $N_0 = N_{J'',v''}$ des zu untersuchenden Zustandes abhängt.

In der nebenstehenden Skizze ist das Prinzip der resonanten Zweiphotonenionisation erläutert: Das erste resonant eingestrahlte UV-Photon bewirkt einen Übergang eines Moleküls von dem zu untersuchenden Ausgangszustand J'' (Zustand 0) innerhalb des elektronischen Grundzustandes $X^2\Pi$ zu einem Zwischenniveau J' (Zustand 1) im elektronisch angeregten $A^2\Sigma$ Zustand. Das zweite eingestrahlte Photon verursacht dann einen zweiten Übergang von dem Zwischenzustand J' in das



Ionisationskontinuum von NO , d.h. alle auf diese Weise erzeugten Ionen stammen von dem zu untersuchenden Rotationszustand J'' . In der vorliegenden Arbeit wurden immer zwei Photonen der gleichen Wellenlänge zur Ionisation benutzt. Zur genaueren Beschreibung dieses Prozesses empfiehlt es sich, die entsprechenden Ratengleichungen aufzustellen:

$$\frac{dn_0}{dt} = -W_1 \cdot (n_0 - n_1) + \frac{1}{\tau_{10}} \cdot n_1 \quad (4.2)$$

$$\frac{dn_1}{dt} = +W_1 \cdot (n_0 - n_1) - W_2 \cdot n_1 - \frac{1}{\tau_{10}} \cdot n_1 \quad (4.3)$$

$$\frac{dn_i}{dt} = +W_2 \cdot n_1 \quad (4.4)$$

wobei die Bevölkerung der einzelnen Niveaus zum Zeitpunkt $t = 0$ durch $n_0|_{t=0} = N_0$ und $n_1|_{t=0} = n_i|_{t=0} = 0$ gegeben sind. N_0 ist dabei die uns interessierende Bevölkerung des zu untersuchenden Rotationszustandes J'' . Die Anregungs- bzw. Ionisationsraten sind dabei durch

$$W_k = \frac{\sigma_k I_k}{\hbar \omega_k} \quad \text{mit } k = 1, 2 \quad (4.5)$$

gegeben. σ_k sind die Wirkungsquerschnitte der entsprechenden Übergänge, I_k ist die eingestrahlte UV-Intensität der Frequenz ω_k und τ_{10} ist die durch den

Einstein A_{10} -Faktor gegebene Lebensdauer des Zwischenzustandes J' . Bei der Lösung dieses Differentialgleichungssystems für das Ionensignal n_i kann man im Prinzip drei Spezialfälle unterscheiden [90] :

$$\text{kleines } I_k : \quad n_i \propto W_1 W_2 N_0 \quad (4.6)$$

$$\text{großes } I_k : \quad n_i \propto W_2 N_0 \quad (4.7)$$

$$\text{sehr großes } I_k : \quad n_i \propto N_0 \quad . \quad (4.8)$$

Da in dem UV-Intensitätsbereich, der für die vorliegende Arbeit zur Verfügung stand, das Ionensignal stetig mit höher werdender UV-Leistung (z.B. durch Fortnahme von zuvor in den Strahlengang eingebrachten Filtern) anstieg, braucht der dritte Spezialfall hier nicht in Betracht gezogen zu werden : Die benutzte UV-Intensität reichte bei weitem nicht aus, sämtliche Moleküle, die sich in dem zu untersuchenden Ausgangszustand J'' befanden, zu ionisieren. Die beiden ersten Fälle führen mit ein wenig Algebra zu den für die Auswertung wichtigen Beziehungen. Für niedrige Farbstofflaserintensitäten ergibt sich somit :

$$\ln \left[\frac{N_{J'',v''}}{2J'' + 1} \right] \propto \ln \left[\frac{S}{R \cdot I} \exp \left(-\frac{E_{int}}{kT_{ref}} \right) \right] \propto -\frac{1}{kT_{rot}} \cdot E_{int} \quad . \quad (4.9)$$

Analog dazu ergibt sich für hohe Farbstofflaserintensitäten :

$$\ln \left[\frac{N_{J'',v''}}{2J'' + 1} \right] \propto \ln \left[\frac{S}{I} \cdot \frac{1}{2J'' + 1} \right] \propto -\frac{1}{kT_{rot}} \cdot E_{int} \quad . \quad (4.10)$$

Hierbei bedeuten :

$N_{J'',v''}$ die Besetzung des zu untersuchenden Rotationszustandes J'' im Vibrationszustand v'' ;

S das hintergrundkorrigierte Ionensignal, das sich beispielsweise aus der Subtraktion der Fläche "ohne SFRL" von der Fläche "mit SFRL" ergibt (siehe Bild 4.11 oder Bild 4.14) ;

R das Fluoreszenzsignal wie es von dem Photovervielfacher der Referenzzelle gegeben wird ;

I die UV-Laserintensität wie sie von dem hinter dem Austrittsbrewsterfenster der UHV-Kammer montierten Detektor aufgezeichnet wird ;

T_{ref} die Rotationstemperatur in der Referenzzelle ;

E_{int} die innere Energie des untersuchten Rotationszustandes (J'', v'') und

k die Boltzmann-Konstante.

Trägt man also $\ln \left[\frac{N_J'' v''}{2J''+1} \right]$ über die interne Energie E_{int} des untersuchten Zustandes auf und erhält dann eine Gerade, so handelt es sich bei der beobachteten Rotationsverteilung um eine Boltzmann-Verteilung, die durch eine Rotationstemperatur T_{rot} charakterisiert wird. T_{rot} kann nach Gl. (4.9) bzw. Gl. (4.10) unmittelbar aus der Steigung der gewonnenen Geraden ermittelt werden. Um während des Experimentierens sicherzustellen, daß kein Übergang von einem Spezialfall zum anderen erfolgte, wurde ständig darauf geachtet, daß die UV-Laserleistung um nicht mehr als maximal 10% während der Messung einer Rotationstemperatur schwankte. Dies war am einfachsten zu realisieren, wenn die UV-Laserleistung relativ niedrig gehalten wurde. In der Tat wurde die UV-Intensität I während der Untersuchung aller Rotationsverteilungen immer so gewählt, daß bei der Auswertung aller hier präsentierten Daten der Spezialfall (4.6) bzw. (4.9) zutraf. Zum Test dieser Methode wurde die Rotationstemperatur im Vibrationsgrundzustand des einfallenden Molekülstrahles mit Hilfe von Gl. (4.9) bestimmt. Bei einem $NO : He$ -Mischungsverhältnis von 1 : 3 ergab sich danach eine Rotationstemperatur T_{rot} von rund 24.5 K.

Die Geschwindigkeit der NO-Moleküle bei einem gegebenen NO : He - Mischungsverhältnis läßt sich näherungsweise mit der folgenden Beziehung berechnen [91] :

$$< v > = \sqrt{\frac{2 < C_p > T_0}{< m >}} \cdot \sqrt{1 - \frac{T}{T_0}} \quad (4.11)$$

Dabei sind $< C_p >$ und $< m >$ die mittlere Wärmekapazität und das mittlere Molekulargewicht des expandierten Gasgemisches, T_0 ist die Reservoirtemperatur und T ist die Translationstemperatur der im Strahl noch übriggebliebenen ungerichteten Bewegung der Moleküle. Letztere äußert sich in der Divergenz des Molekülstrahles und in der Breite der molekularen Geschwindigkeitsverteilung. Mit Gl. (4.11) kann die Geschwindigkeit der NO-Moleküle, die im Mischungsverhältnis von einem Teil NO auf drei Teile Helium expandiert wurden (d.h. 1:3 mit He geseedet), zu etwa 1100 ms^{-1} abgeschätzt werden. Oben bestimmter Wert für die Rotationstemperatur von 24.5 K erscheint in guter Übereinstimmung mit früher gemessenen Werten von 39 K bei einer Strahlgeschwindigkeit von 750 ms^{-1} und 20 K bei 1200 ms^{-1} [8]. Extrapolation dieser drei Werte führt zu einer Rotationstemperatur von etwa 13 K für ein Mischungsverhältnis von 1 : 10, d.h. nach Gl. (4.11) einer Eingangsgeschwindigkeit von rund 1380 ms^{-1} .

Mit Hilfe der Zweiphotonenionisation ist es auch möglich, zustandsaufgelöste

Winkelverteilungen zu messen. Dazu wird zunächst der Einfallswinkel Θ_i durch Drehen der Oberfläche relativ zum Eingangsstrahl beliebig gewählt. Danach wird der Farbstofflaser auf eine Linie abgestimmt, die von dem zu untersuchenden J -Zustand ausgeht. Da der UV-Laserstrahl nicht wie das Quadrupolmassenspektrometer um die Oberfläche gefahren werden kann, sondern nur senkrecht zum einfallenden Molekülstrahl bewegt werden kann, verbleibt der ionisierende Laserfokus zur Bestimmung der Winkelverteilung an einer festen Stelle, während die Oberfläche relativ zum Fokus parallel zum Eingangsstrahl verschoben wird. Auf diese Weise definieren die relativen Positionen von Laserstrahl und Oberfläche eindeutig einen bestimmten Streuwinkel Θ_s , so daß bei jeder gewählten Streugeometrie ein hintergrundkorrigiertes Ionensignal aufgenommen werden kann, das sodann zu einer zustandsaufgelösten Winkelverteilung führt.

Unter Verwendung des im vorangegangenen Kapitel beschriebenen zylindrischen Metallgitters, das so zwischen den beiden Umlenkspiegeln in der UHV-Kammer befestigt wurde, daß seine Achse mit dem ionisierenden UV-Laserstrahl übereinstimmt, war es ebenso möglich, winkel- und zustandsaufgelöste Geschwindigkeitsmessungen durchzuführen. Die Wahl der Streugeometrie sowie die Zustandsselektivität wurden genauso wie in der zuvor beschriebenen Messung der zustandsaufgelösten Winkelverteilung realisiert. Hinzu kam jedoch nun der als Geschwindigkeitsselektor dienende Metallkäfig.

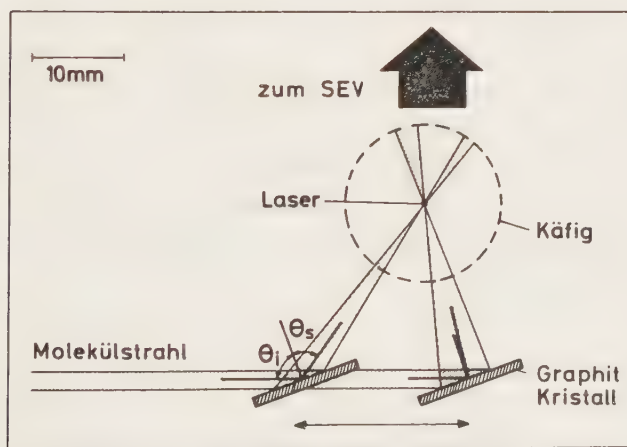


Abb. 4.15: Schematische Darstellung des Metallgitters zur winkel- und zustandsaufgelösten Geschwindigkeitsmessung.

Wie in Bild 4.15 illustriert wird, durchdringen die gestreuten Moleküle den geerdeten Metallkäfig, werden in dessen Zentrum zustandsselektiv ionisiert und setzen ihren Flug mit ungeänderter Geschwindigkeit und Richtung in dem als feldfrei angenommenen Inneren des Käfigs fort, um dann nach Verlassen des Gitters von dem Hochspannungsfeld des Sekundärelektronenvervielfachers (SEV) abgesaugt und nachgewiesen zu werden. Während die Absaugzeit zwischen Verlassen des Käfigs und Erreichen des SEV für alle ionisierten Teilchen aufgrund der Größe des angelegten elektrischen Feldes in guter Näherung als gleich angenommen werden kann, unterscheiden sich Moleküle verschiedener Geschwindigkeit deutlich durch die Zeit, die sie brauchen, um den Käfig zu durchfliegen. Zeichnet man also den zeitlichen Verlauf des resultierenden Ionensignales in einem vom Farbstofflaser getriggerten Transienten-Recorder auf und mittelt dieses zeitaufgelöste Signal über viele Laserschüsse in einem Vielkanalanalysator, so erhält man ein zustandsaufgelöstes Flugzeitspektrum für die jeweils gewählte Streugeometrie.

Es erhebt sich die Frage, ob Moleküle, die den Käfig an verschiedenen Stellen verlassen und deshalb einen etwas unterschiedlichen Weg bis zum fest installierten Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) zurücklegen, durch eine unterschiedliche Absaugzeit, die von dem jeweils gewählten Streuwinkel Θ , abhängt, charakterisiert werden müssen. Dieses Problem konnte folgendermaßen gelöst werden : Der Ionisationskäfig wurde in den einfallenden Molekülstrahl positioniert (x_{max}) und ein zweiter, identischer SEV wurde so in die Apparatur eingebaut, daß er auf einem Kreis im gleichen Abstand wie der fest installierte SEV um den Käfig geschwenkt werden konnte. Flugzeitspektren, die in dieser Anordnung für verschiedene Positionen des beweglichen SEV's auf einem Kreis um den Käfig aufgenommen wurden, zeigten, daß in der uns interessierenden Winkelvarianz die Absaugzeit als konstant betrachtet werden durfte. Da die Geschwindigkeit der so untersuchten Teilchen nach Gl. (4.11) in guter Näherung bekannt war, konnte auf diese Weise auch die Absaugzeit zwischen Verlassen des Käfigs und Erreichen des SEV's abgeschätzt werden.

Ein weiteres Problem, das eventuell zu systematischen Fehlern bei der Geschwindigkeitsauswertung führen könnte, ist das Eindringen eines Teiles des elektrischen SEV-Feldes in das als feldfrei angenommene Innere des Ionisationskäfigs. Um dieser Fragestellung nachzugehen, wurde die Flugzeit t_0 zwischen Laserschuß und Ankunft auf dem SEV als Funktion des Abstandes d zwischen der Hochspannungsplatte des SEV's und dem Zentrum des Käfigs bestimmt. Bei sehr kleinen

Abständen d zwischen Käfig und Multiplier zeigte sich bei einer konstanten Hochspannung von 2.9 kV, daß das in das Käfiginnere durchgreifende, elektrische Feld so groß war, daß die gemessene Flugzeit t_0 fast linear mit dem jeweils gewählten Abstand d anstieg. Wurde der Abstand d jedoch größer als ca. 40 mm, so erschien die gemessene Gesamtflugzeit t_0 fast unabhängig vom Abstand zwischen SEV und Käfig; d.h. bei einer Hochspannung von 2.9 kV und einem Abstand d , der größer als 40 mm war, wurde das in das Käfiginnere durchgreifende, elektrische Feld so vernachlässigbar schwach, daß die gemessene Flugzeit nur noch von der Geschwindigkeit der untersuchten Teilchen abhing. Unter diesen experimentellen Bedingungen wurden viele winkel- und zustandsaufgelöste Flugzeitspektren für Moleküle im Vibrationsgrundzustand ($v = 0$) aufgenommen. Bei der Geschwindigkeitsuntersuchung der vibrationsangeregten Moleküle war jedoch das Ionensignal aufgrund der niedrigeren Teilchendichte so viel schwächer, daß die SEV-Hochspannung auf 3.5 kV erhöht und der Abstand d auf rund 30 mm verkleinert werden mußte, um ein ausreichend starkes Ionensignal zu erlangen. Unter diesen Bedingungen mußte also von einem nicht vernachlässigbaren, elektrischen Feld ausgegangen werden, das in das Käfiginnere eindrang. Um die zusätzliche, mittlere Beschleunigung a_0 , die die Moleküle bei dieser Anordnung aufgrund der durchgreifenden Feldstärke erfuhren, in der Geschwindigkeitsauswertung für die vibrationsangeregten Teilchen berücksichtigen zu können, wurden die Geschwindigkeitsmessungen, die unter der alten Anordnung zu absoluten Geschwindigkeiten für die $v = 0$ Teilchen geführt hatten, unter den neuen, für die $v = 1$ Moleküle erforderlichen Bedingungen noch einmal mit $v = 0$ Molekülen wiederholt. Aus einem Vergleich der entsprechenden Flugzeitspektren, die sich für identische Streubedingungen, aber unterschiedliche Nachweisanordnungen (d.h. höhere SEV-Hochspannung und kleinerer Abstand d) ergaben, konnte dann für jeden Streuwinkel Θ , eine mittlere, effektive Beschleunigung a_0 ermittelt werden, deren Berücksichtigung bei der Geschwindigkeitsauswertung der Flugzeit im Käfig dem eindringenden, elektrischen Feld, das natürlich für alle Moleküle gleich groß ist, ausreichend Rechnung trug.

5. ERGEBNISSE

Wie oben beschrieben wurde, konnten rund 5% aller NO-Moleküle des Eingangsstrahles mit Hilfe des Spin-Flip-Raman-Lasers (SFRL) vibrationsmäßig angeregt werden. Aufgrund dieser IR-Anregung vor der Oberfläche konnten auch schwingungsangeregte Moleküle nach der Oberflächenwechselwirkung nachgewiesen werden. Obwohl der SFRL nur eine A-Komponente des $J = \frac{3}{2}$, $\Omega = \frac{1}{2}$ Zustandes innerhalb des $v = 1$ Niveaus bevölkerte, waren doch nach der Streuung alle Rotationszustände beider A-Komponenten und beider elektronischer Grundzustände $\Omega = \frac{1}{2}$ und $\Omega = \frac{3}{2}$ bevölkert. Im folgenden soll zunächst das winkel-, zustands- und geschwindigkeitsaufgelöste Streuverhalten der durch den SFRL vibratorisch angeregten NO-Moleküle dargestellt werden. Danach wird kurz auf die räumliche Orientierung der IR-angeregten Teilchen vor und nach der Oberflächenstreuung eingegangen. Anschließend werden sowohl die Überlebenswahrscheinlichkeit der $v = 1$ Moleküle als auch die möglichen Relaxationskanäle für die Vibrationsenergie der einfallenden Teilchen während der Streuung quantitativ diskutiert. Die Beschreibung des Streuverhaltens der NO-Moleküle, die nicht durch den IR-Laser, sondern durch die Oberflächenwechselwirkung vibrationsmäßig angeregt wurden, soll den Abschluß dieses Kapitels bilden.

5.1. WINKELVERTEILUNGEN

Die oben beschriebene Methode zur Messung von zustandsselektiven Winkelverteilungen bietet im Gegensatz zur Untersuchung mit dem Massenspektrometer beispielsweise die Möglichkeit, das Streuverhalten schwingungsangeregter und nicht-schwingungsangeregter Teilchen zu vergleichen.

Wendet man diese Untersuchungsmethode auf den $J = \frac{11}{2}$ Zustand nach der Streuung von einer kalten Graphitoberfläche nacheinander für den $v = 1$ und den $v = 0$ Zustand durch Veränderung der UV-Wellenlänge an, so erhält man bei einem Einfallswinkel Θ_i von 70° die in Bild 5.1 und Bild 5.2 dargestellten Winkelverteilungen. Die in diesen Abbildungen aufgetragenen Dichten entsprechen – wie oben erklärt – dem hintergrundkorrigierten Integral des ohne Käfigs aufgenommenen Ionensignales (z.B. Fläche "mit SFRL" minus Fläche "ohne SFRL"). In beiden Winkelverteilungen spiegelt sich offensichtlich die simultane Existenz zweier Streukanäle wider: Wie schon bei früheren nicht-zustandsaufgelösten Messungen mit dem Massenfilter wird der Streuprozess auch hier bei der vorliegenden,

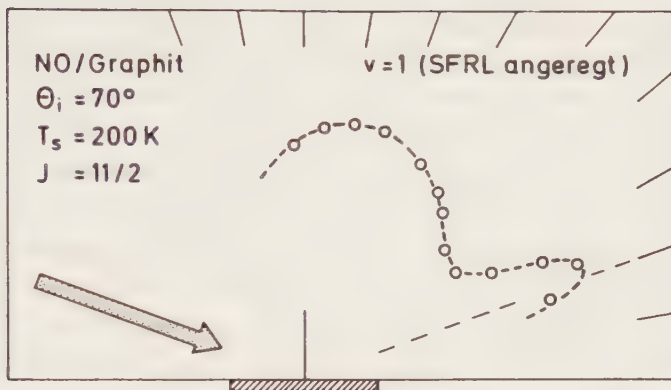


Abb. 5.1: Winkelverteilung von schwingungsangeregten NO-Molekülen, die von der Anregung durch den SFRL vor der Oberfläche herrühren, nach der Streuung an einer kalten Graphitoberfläche.

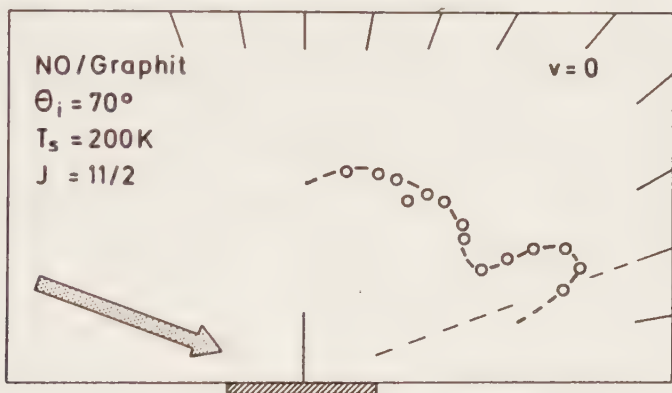


Abb. 5.2: Winkelverteilung von nicht- schwingungsangeregten NO-Molekülen nach der Streuung an einer kalten Graphitoberfläche.

tiefen Oberflächentemperatur von den diffus gestreuten Teilchen dominiert. Neben dem dafür in der Regel verantwortlichen *Trapping-Desorptions-Prozeß* wird jedoch auch bei diesen niedrigen Temperaturen ein nicht vernachlässigbarer Anteil der einfallenden Teilchen in einem *direkten, inelastischen Prozeß* gestreut, der sich in dem Auftreten einer relativ schmalen Streukeule in der Nähe der spekularen Richtung widerspiegelt. Bei beiden Vibrationszuständen erscheint das Maximum dieser Keule etwa bei dem gleichen Streuwinkel θ_s , der geringfügig kleiner ist als der gestrichelt eingezeichnete, spekulare Winkel. Innerhalb unse-

rer Meßgenauigkeit müssen wir also aufgrund der gezeigten Verteilungen folgern, daß sich zumindest bei niedrigen Oberflächentemperaturen kein Unterschied in den Winkelverteilungen für verschiedene Vibrationszustände einstellt. Um dieses Ergebnis eventuell allgemeiner ausdrücken zu können, wurde das gleiche Experiment für die Streuung an einer heißen Graphitoberfläche wiederholt :

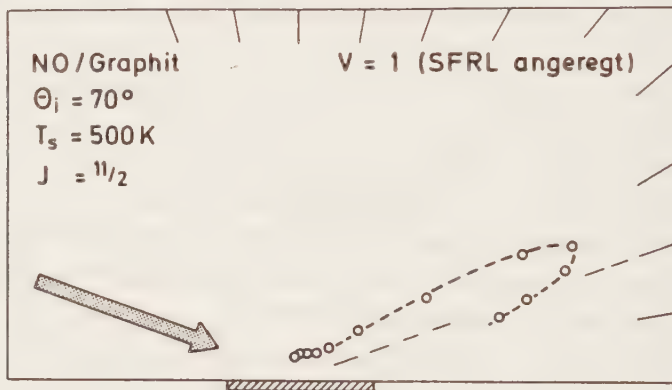


Abb. 5.3: Winkelverteilung von schwingungsangeregten NO-Molekülen, die von der Anregung durch den SFRL vor der Oberfläche herrühren, nach der Streuung an einer heißen Graphitoberfläche.

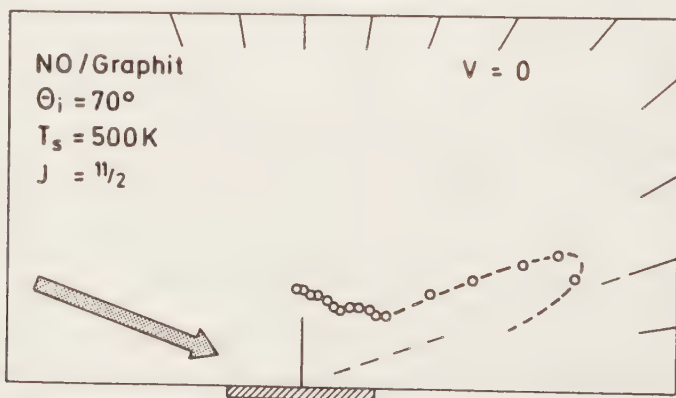


Abb. 5.4: Winkelverteilung von nicht-schwingungsangeregten NO-Molekülen nach der Streuung an einer heißen Graphitoberfläche.

Offensichtlich wird nun der Streuprozess in beiden Fällen durch die direkte, inelastische Streuung dominiert, was sich in dem stark verminderten, diffusen Streuanteil ausdrückt. Für beide untersuchten Vibrationszustände verschiebt sich das

Dichtemaximum der Streukeule um etwa den gleichen Betrag in Richtung der Oberflächennormalen. Diese qualitative Beobachtung kann unmittelbar mit Hilfe des Hard-Cube Modells aufgrund eines größeren Impulsübertrages der Phononen des heißen Festkörpers auf die fortfliegenden NO-Moleküle erklärt werden (siehe letztes Kapitel dieser Arbeit). Der beim Vergleich zwischen Bild 5.3 und Bild 5.4 auffallende Unterschied in der relativen Größe des diffusen Streuanteils beider Vibrationszustände kann auf die bei den $v = 1$ Messungen bei weitem zuverlässigere Hintergrundkorrektur, die sich besonders bei schwachen Signalen bemerkbar macht, zurückgeführt werden. Es muß also geschlossen werden, daß die beobachteten Winkelverteilungen in erster Näherung unabhängig von der Vibrationsanregung der gestreuten Moleküle sind.

Schließlich erhebt sich noch die Frage, ob statt des Vibrationszustandes eventuell der Rotationszustand das winkelabhängige Streuverhalten beeinflussen kann. Zur Klärung dieser Frage wurde der Farbstofflaser auf den $J = \frac{35}{2}, v = 1$ Zustand abgestimmt und die Winkelverteilung dieses Zustandes, der wiederum von der IR-Anregung durch den SFRL vor der Oberfläche herrührte, nach der Streuung an einer kalten Oberfläche untersucht.

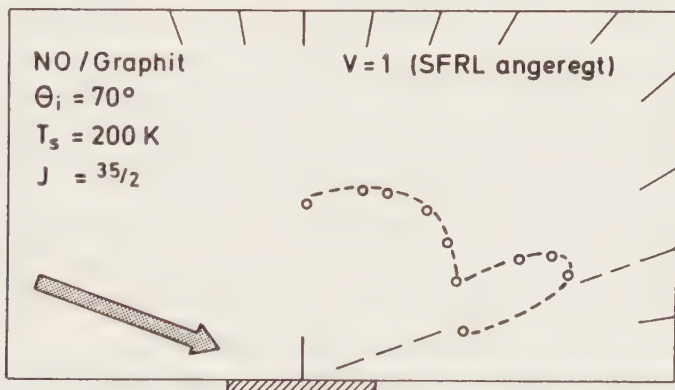


Abb. 5.5: Winkelverteilung von NO-Molekülen im $J = \frac{35}{2}, v = 1$ Zustand, die von der Anregung durch den SFRL vor der Oberfläche herrühren, nach der Streuung an einer kalten Graphitoberfläche.

Wie aus einem Vergleich der in Bild 5.1 und Bild 5.5 dargestellten Verteilungen ersichtlich ist, tritt zumindest innerhalb unserer Meßgenauigkeit kein Unterschied in dem Streuverhalten der NO-Moleküle in verschiedenen Rotationsquantenzahlen auf, so daß gefolgert werden muß, daß sich die gemessenen Winkelverteilungen un-

ter den vorliegenden Bedingungen nicht nur unabhängig vom Vibrations- sondern auch unabhängig vom Rotationszustand der gestreuten Teilchen einstellen.

5.2. ROTATIONSVERTEILUNGEN

Die Beobachtung, daß als Folge der selektiven Anregung im Eingangsstrahl *alle* Rotationszustände im ersten Vibrationsniveau nach dem Streuprozess besetzt erscheinen, führt zu der Fragestellung, ob sich die relative Bevölkerung dieser Zustände durch eine bestimmte statistische Verteilung beschreiben läßt. Um dieses Problem näher zu untersuchen, wurde der Farbstofflaser im Ein-Modenbetrieb mit Hilfe des Fluoreszenzspektrums der Referenzzelle von einer Rotationslinie zur nächsten durchgestimmt. Auf dem Maximum des Fluoreszenzsignals jeder Linie wurde der Farbstofflaser angehalten und bei dieser Wellenlänge das Ionensignal des entsprechenden J -Zustandes aufgezeichnet. Wie oben beschrieben, wurde bei jeder Rotationslinie auch simultan das *Hintergrundsignal* aufgenommen, so daß nach Subtraktion der beiden resultierenden Integrale bei der weiteren Auswertung nur die Moleküle berücksichtigt wurden, die von der IR-Anregung vor der Oberfläche herrührten. Berechnet man aus dieser Differenzfläche S , dem Signal der Referenzzelle R , der UV-Laserintensität I und der inneren Energie E_{int} des untersuchten Zustandes nach Gl. (4.9) den Logarithmus der gewichteten Besetzung und trägt diesen Wert als Funktion der inneren Energie für jeden gemessenen Rotationszustand auf, so erhält man eine Gerade, deren Steigung nach Gl. (4.9) zu einer charakteristischen Rotationstemperatur T_{rot} führt.

In Bild 5.6 wurde dieses Verfahren für die Rotationszustände zwischen $J = \frac{1}{2}$ und $J = \frac{51}{2}$ im $v = 1$ Zustand angewendet. Offensichtlich ergibt die beschriebene Auswertungsmethode bei der hier vorliegenden spekularen Streugeometrie, der heißen Graphitoberfläche und einem Eingangsstrahl mit einer Geschwindigkeit von 1380 ms^{-1} eine Gerade. Die Steigung der eingezeichneten Regressionsgeraden führt zu einer Rotationstemperatur von $T_{rot} = (353 \pm 11) \text{ K}$ bei einer Oberflächentemperatur von $T_s = 525 \text{ K}$. Aus dem in Bild 5.6 gezeigten, linearen Zusammenhang kann nach den Erläuterungen des vorangegangenen Kapitels gefolgert werden, daß sich die NO-Moleküle, die sich vor der Oberfläche durch die IR-Anregung *singulär* in einem einzigen Rotationszustand des $v = 1$ Niveaus befanden und die während der Wechselwirkung ihren Vibrationszustand beibehalten haben, durch den Streuprozess auf alle Rotationsniveaus in Übereinstimmung mit einer Boltzmann-Statistik, die durch eine charakteristische Rotationstemperatur

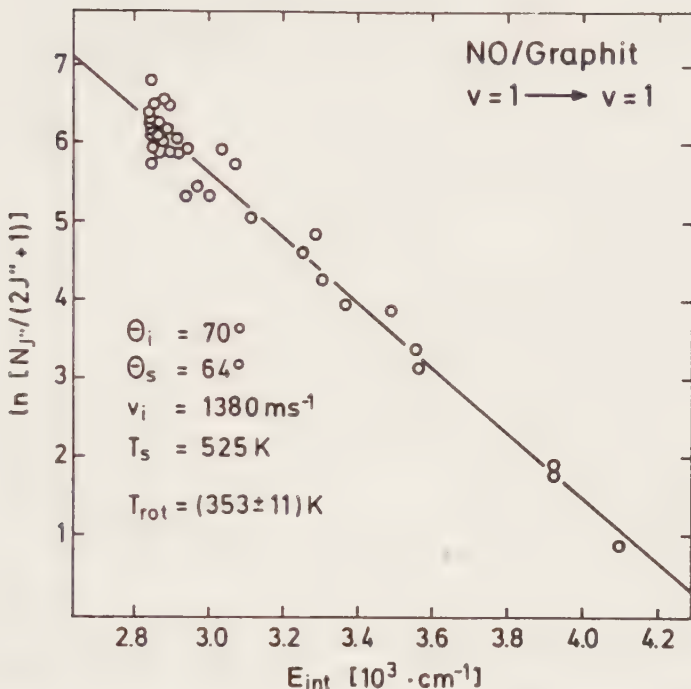


Abb. 5.6: Typische Rotationsverteilung von NO-Molekülen im $v = 1$ Zustand, die von der SFRL-Anregung vor der Oberfläche herrühren, nach ihrer spekularen Streuung an einer heißen Graphitoberfläche.

beschrieben werden kann, verteilt haben.

Das Ergebnis einer vergleichbaren Messung mit einem langsameren Eingangsstrahl (d.h. $v_i = 750 \text{ ms}^{-1}$) ist in Bild 5.7 dargestellt. Auch hier offenbart sich wieder eine Boltzmann-Verteilung der untersuchten Rotationszustände. Die sich aus diesen Daten ergebene Rotationstemperatur ist jedoch aufgrund der niedrigeren kinetischen Eingangsenergie um etwa 100 K niedriger. Der quantitative Zusammenhang zwischen Translations- und Rotationsenergie wird im letzten Kapitel dieser Arbeit näher diskutiert werden.

Hält man alle anderen experimentellen Parameter unverändert und bestimmt bei verschiedenen Oberflächentemperaturen jeweils eine Rotationsverteilung – wie in Bild 5.6 gezeigt – und trägt die sich daraus ergebenden Rotationstemperaturen T_{rot} als Funktion der zugehörigen Oberflächentemperaturen T_s auf, so findet man das Akkommodationsverhalten des Rotationsfreiheitsgrades für die durch den SFRL

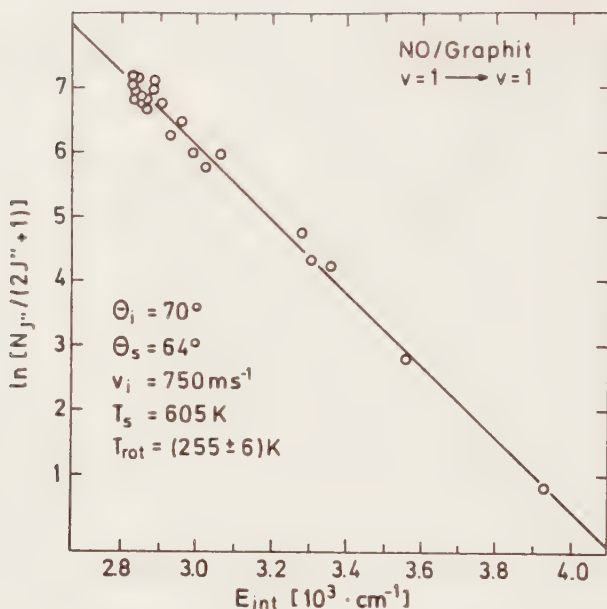


Abb. 5.7: Rotationsverteilung von NO-Molekülen im $v = 1$ Zustand, die von der SFRL-Anregung vor der Oberfläche herrühren, nach ihrer spekularen Streuung an einer heißen Graphitoberfläche.

schwingungsangeregten NO-Moleküle.

In Bild 5.8 sind die Ergebnisse von 27 gemessenen Rotationsverteilungen zusammengefaßt. Hier sind auch die Resultate für die Teilchen abgebildet, die in der Richtung der Oberflächennormalen $\Theta_s = 0$ gestreut worden sind. Die eingezeichneten Fehlerbalken entsprechen den Standardabweichungen der entsprechenden Boltzmann-Darstellungen (siehe z.B. Bild 5.6). Von großer Wichtigkeit bei den abgebildeten Rotationstemperaturen ist die Feststellung, daß bei allen untersuchten Oberflächentemperaturen T_s , Streuwinkeln Θ_s , Eingangswinkeln Θ_i und Eingangsgeschwindigkeiten v_i die gestreuten Teilchen immer eindeutig einer Boltzmann-Statistik gehorchen. Bei einer Eingangsgeschwindigkeit, die 1400 ms^{-1} niemals überstieg, und einem maximalen, untersuchten Rotationszustand von $\frac{51}{2}$ konnte in keiner der Messungen das Auftreten eines Rotationsregenbogens, wie er im zweiten Kapitel dieser Arbeit diskutiert worden war, gezeigt werden.

Wie man aus Bild 5.8 ablesen kann, steigt die Rotationstemperatur T_{rot} zunächst

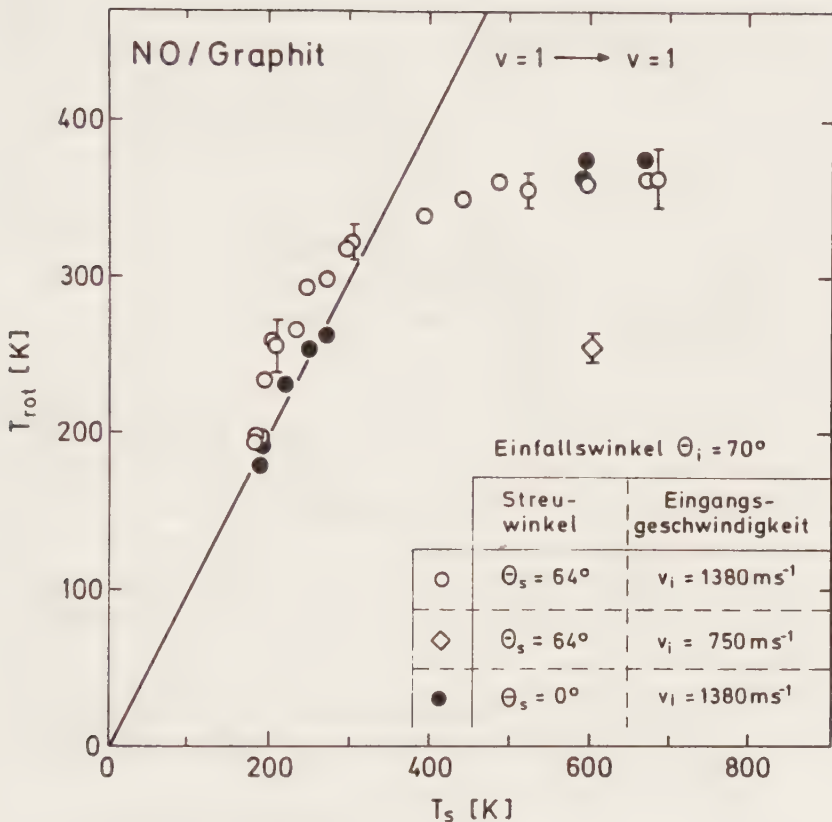


Abb. 5.8: Rotationstemperaturen T_{rot} der gestreuten $v = 1$ Moleküle, die auf die IR-Anregung mit dem SFRL vor der Oberfläche zurückzuführen sind, als Funktion der Oberflächentemperatur T_s .

mit größer werdender Oberflächentemperatur T_s an, um dann jenseits eines bestimmten Grenzwertes für T_s in Sättigung zu gehen ; d.h. ab einer gewissen Temperatur kann die Rotationstemperatur nicht mehr durch weiteres Aufheizen der Oberfläche erhöht werden. Wie im letzten Kapitel gezeigt werden soll, kann man sowohl die relativ große Rotationsaufheizung – von etwa 0 K des Eingangsstrahles auf bis zu 360 K des gestreuten Strahles – als auch das Sättigungsverhalten bei hohen Oberflächentemperaturen durch ein einfaches, thermodynamisches Modell erklären.

Nachdem sich bei der Untersuchung der zustandsaufgelösten Winkelverteilungen gezeigt hatte, daß der Vibrationszustand der gestreuten NO-Moleküle in

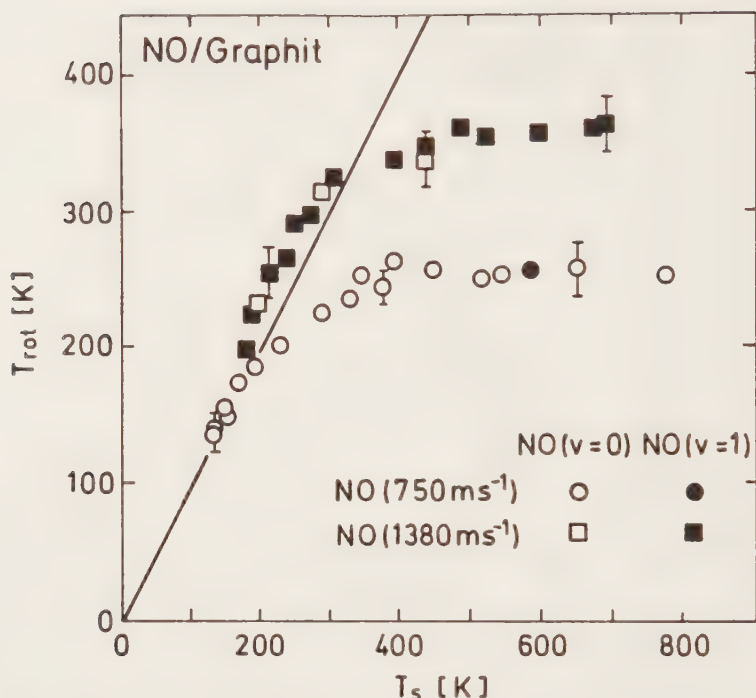


Abb. 5.9: Vergleich der Rotationstemperaturen T_{rot} für schwingungsangeregte und nicht-schwingungsangeregte, spekular gestreute NO-Moleküle als Funktion der Oberflächentemperatur T_s .

guter Näherung keinen Einfluß auf die gemessenen Winkelverteilungen hatte, stellt sich nun die Frage, inwieweit der Vibrationszustand das Rotationsverhalten der gestreuten Teilchen beeinflusst. Zur Beantwortung dieser Frage wurden in Bild 5.9 die Ergebnisse für spekular gestreute $v = 1$ und die zum Teil schon in einer früheren Arbeit [8] unter vergleichbaren Bedingungen gemessenen Werte für $v = 0$ Moleküle für zwei verschiedene Eingangsgeschwindigkeiten gegenübergestellt: Die für die beiden Vibrationszustände ermittelten Rotationstemperaturen zeigen nicht nur eine qualitativ ähnliche Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur, sondern sie stimmen sogar quantitativ in allen Fällen innerhalb unserer Meßgenauigkeit überein. Wie bei den Winkelverteilungen können wir also schließen, daß sich die Rotationsverteilung der an der Graphitoberfläche gestreuten NO-Moleküle unabhängig von ihrem Vibrationszustand einstellt. Wie man für die Teilchen mit einer hohen Eingangsgeschwindigkeit ($v_i =$

1380 ms^{-1}) in Bild 5.8 und Bild 5.9 erkennen kann, überschreitet die gemessene Rotationstemperatur bei niedrigen Oberflächentemperaturen die eingezeichnete Akkommodationsgerade, die einer vollkommenen Anpassung des Rotationsfreiheitsgrades an die Oberflächentemperatur entspricht. Da dieser Effekt für beide Vibrationszustände, nicht aber für die langsameren Teilchen zutrifft, folgern wir, daß dieser Effekt auf eine teilweise Umsetzung von Translations- in Rotationsenergie zurückzuführen ist. Diese Folgerung wird auch durch das in Bild 5.8 dargestellte Verhalten der diffus gestreuten NO-Moleküle ($\Theta_s = 0$) unterstützt: Bei den diffusen Teilchen, die einen Trapping-Desorptions-Prozeß während ihrer Streuung durchlaufen müssen, muß von einer viel intensiveren Wechselwirkung mit der Oberfläche ausgegangen werden, so daß die Möglichkeit, kinetische Energie in einem direkten Streuprozess in Rotation umzusetzen, weitgehend verloren geht. Dies wird in Bild 5.8 dadurch bestätigt, daß die schwarz eingezeichneten Rotationstemperaturen der diffus gestreuten Moleküle die Akkommodationsgerade niemals überschreiten. Schließlich sollte noch erwähnt werden, daß sich die in Bild 5.8 dargestellte Rotationstemperatur für die spekulär gestreuten Teilchen zu sehr niedrigen Temperaturen hin wieder der Akkommodationsgeraden annähert. Diese Beobachtung kann der Dominanz der diffus gestreuten Teilchen, die selbst in spekulärer Streurichtung bei sehr niedrigen Oberflächentemperaturen eintritt, zugeschrieben werden.

5.3. GESCHWINDIGKEITSVERTEILUNGEN

Da der Vibrationszustand der gestreuten NO-Moleküle weder einen Einfluß auf die gemessenen Winkel- noch auf die Rotationsverteilungen zeigte, erhebt sich die Frage, in welchem Maße die Geschwindigkeit der gestreuten Teilchen von ihrem Vibrationszustand abhängt. Mit der oben beschriebenen Methode zur zustandsselektiven Geschwindigkeitsmessung wurden Flugzeitspektren für vibrationsangeregte Moleküle bei verschiedenen Eingangsgeschwindigkeiten, Streugeometrien und Oberflächentemperaturen aufgenommen. Danach wurde der Farbstofflaser auf die entsprechenden Rotationslinien in der $0-0$ Bande gefahren, um Flugzeitspektren für nicht-schwingungsangeregte NO-Moleküle aufzuzeichnen.

Bei der Untersuchung der nicht-schwingungsangeregten Moleküle wurde die Intensität des ionisierenden UV-Lasers so weit abgeschwächt, daß das resultierende Ionensignal die gleiche Stärke aufwies, wie das für schwingungsangeregte Moleküle, so daß die Flugzeitspektren für $v = 1$ und $v = 0$ Moleküle unter iden-

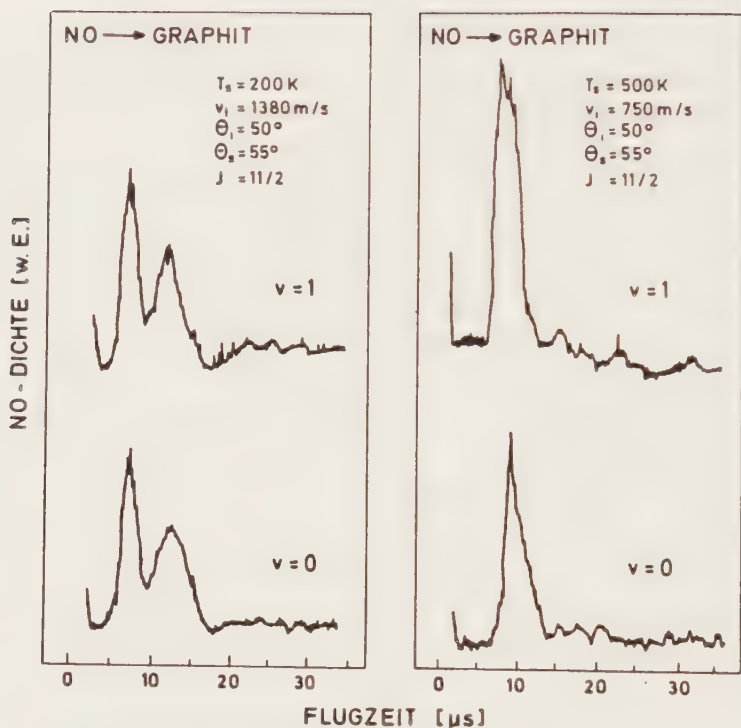


Abb. 5.10: Vergleich der Flugzeitspektren schwingungsangeregter und nicht-schwingungsangeregter, spekulär gestreuter NO-Moleküle für zwei verschiedene Eingangsgeschwindigkeiten und Oberflächentemperaturen.

tischen Meßbedingungen aufgenommen werden konnten. Vergleicht man die relative Lage der in Bild 5.10 gezeigten Dichtemaxima, so kann man schließen, daß sich Moleküle in den zwei verschiedenen, untersuchten Vibrationszuständen durch identische, wahrscheinlichste Geschwindigkeiten auszeichnen. Wie weiter unten gezeigt werden wird, führen Flugzeitspektren der beiden untersuchten Vibrationszustände nicht nur für verschiedene Eingangsgeschwindigkeiten und Oberflächentemperaturen, sondern auch für unterschiedliche Streuwinkel zu identischen Ergebnissen. Das heißt, daß auch der Translationsfreiheitsgrad in erster Näherung nicht mit der molekularen Vibration zu wechselwirken scheint.

Weil alle Winkelverteilungen eine starke Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur zeigten, wurde im folgenden untersucht, ob sich diese Abhängigkeit auch in einer zeitaufgelösten Messung widerspiegelt. In Bild 5.11 sind zustandsaufgelöste Flugzeitspektren der gestreuten Teilchen für vier verschiedene

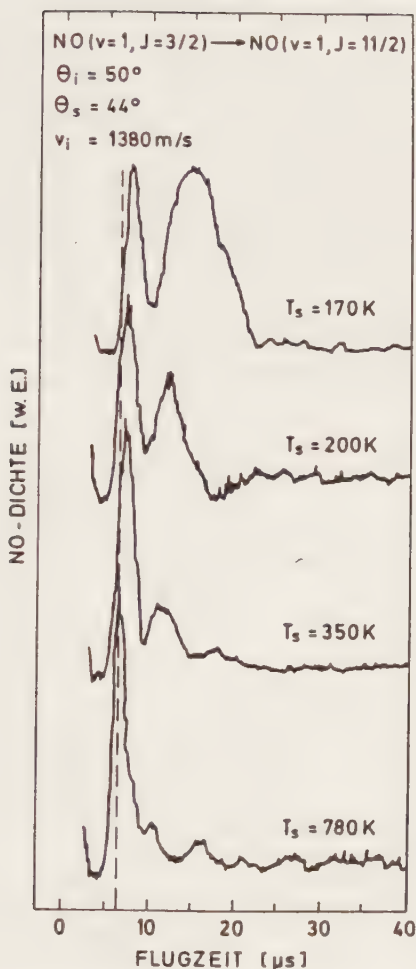


Abb. 5.11: Typische Flugzeitspektren für NO-Moleküle im $v = 1$ Zustand, die von der SFRL-Anregung vor der Oberfläche herrühren, nach ihrer Streuung an Graphitoberflächen verschiedener Temperatur T_s .

Oberflächentemperaturen bei einer gleichbleibenden Streugeometrie und einer konstanten Eingangsgeschwindigkeit abgebildet. Während die Flugzeitspektren bei hohen Oberflächentemperaturen eindeutig von nur einer Geschwindigkeitskomponente dominiert werden, tritt beim Abkühlen der Fläche zunehmend eine zweite, langsamere Streukomponente in Erscheinung. Analog zu der Interpretation der oben gezeigten Winkelverteilungen kann auch hier gefolgert werden,

daß die schnelle, relativ schmale Geschwindigkeitskomponente auf eine weniger intensive Wechselwirkung mit der Oberfläche zurückzuführen ist als der langsamere, relativ breitere Teil, der offensichtlich mehr von seinen Eingangsparametern "vergessen" hat. Während sich das "Vergessen" bei den Winkelverteilungen auf den Eingangswinkel bezog, bezieht es sich hier auf die absolute Geschwindigkeit und die Breite der Verteilung. Folglich kann die schnelle Komponente auf einen direkten, inelastischen Streuprozess und der langsamere Anteil auf einen Trapping-Desorptions-Prozess zurückgeführt werden.

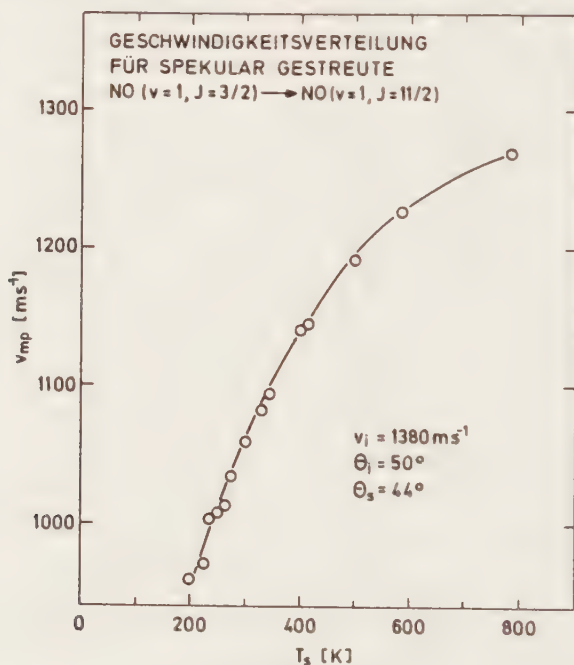


Abb. 5.12: Wahrscheinlichste Geschwindigkeit inelastisch gestreuter $v = 1$ Moleküle als Funktion der Oberflächentemperatur T_s .

Die mit Hilfe des Metallkäfigs zeitaufgelöste, simultane Untersuchung beider Streukanäle hat gegenüber den oben präsentierten Winkelverteilungen den Vorteil, daß der direkt-inelastische und der diffus gestreute Anteil individuell für jeden Streuwinkel – winkel-, zeit- und zustandsaufgelöst – ausgewertet werden kann. Rechnet man beispielsweise nach oben beschriebener Methode die Lagen der Dichtemaxima, wie sie aus den Flugzeitspektren verschiedener Oberflächentemperaturen für die inelastisch gestreuten Teilchen resultieren, in wahr-

scheinlichste Geschwindigkeiten um, so ergibt sich die in Bild 5.12 gezeigte Abhängigkeit. Der fast lineare Anstieg der Ausgangsgeschwindigkeit mit der Oberflächentemperatur deutet auf einen erheblichen Energietransfer von den Oberflächenphononen auf die inelastisch gestreuten Teilchen hin. Das Abflachen der Kurve bei hohen T_s ist entweder auf einen ähnlichen Zusammenhang wie bei der Sättigung der Rotationstemperatur oder auf das Fortdrehen der Streukeulenmaxima mit zunehmender Oberflächentemperatur in Richtung kleinerer Streuwinkel zurückzuführen.

Bei der gleichen Streugeometrie kann man selbstverständlich mit derselben Methode aus den Flugzeitspektren auch die wahrscheinlichste Geschwindigkeit der diffus gestreuten, langsameren Moleküle bestimmen.

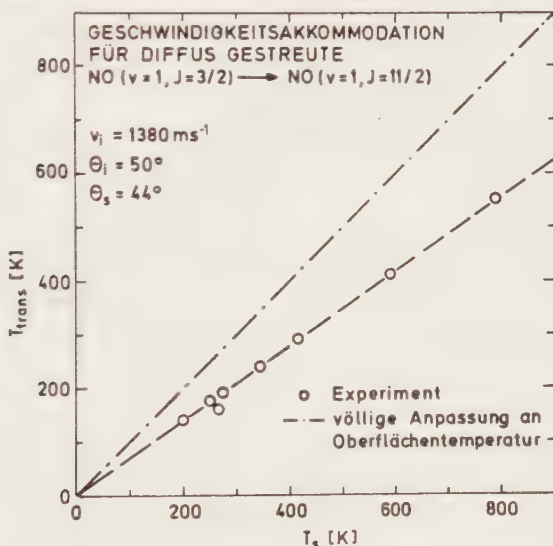


Abb. 5.13: Translationstemperatur T_{trans} der diffus gestreuten $v = 1$ Moleküle als Funktion der Oberflächentemperatur T_s .

Eine besonders interessante Darstellung (siehe Bild 5.13) ergibt sich dabei, wenn man die wahrscheinlichsten Geschwindigkeiten v_{mp} in entsprechende Translationstemperaturen T_{trans} umrechnet :

$$T_{\text{trans}} = \frac{m_{\text{NO}} \cdot v_{mp}^2}{2k} , \quad (5.1)$$

wobei m_{NO} die Masse des NO-Moleküls und k die Boltzmann-Konstante sind. Die mögliche Extrapolation des sich ergebenden, linearen Zusammenhangs auf

den Ursprung des Koordinatensystems liefert einen ersten Hinweis dafür, daß die diffus gestreuten Teilchen ihre kinetische Energie möglicherweise nur aus dem Wärmebad der Oberflächenphononen beziehen. Diese Vermutung wird durch die oben gezeigte, fast cosinusförmige Winkelverteilung der diffus gestreuten Moleküle unterstützt (siehe Bild 5.1).

Nachdem im vorangegangenen gezeigt werden konnte, wie entscheidend die Wechselwirkung zwischen Oberflächenphononen und den gestreuten Teilchen ist, erscheint es im folgenden interessant, das Streuverhalten des Translationsfreiheitsgrades als Funktion des Streuwinkels näher zu untersuchen.

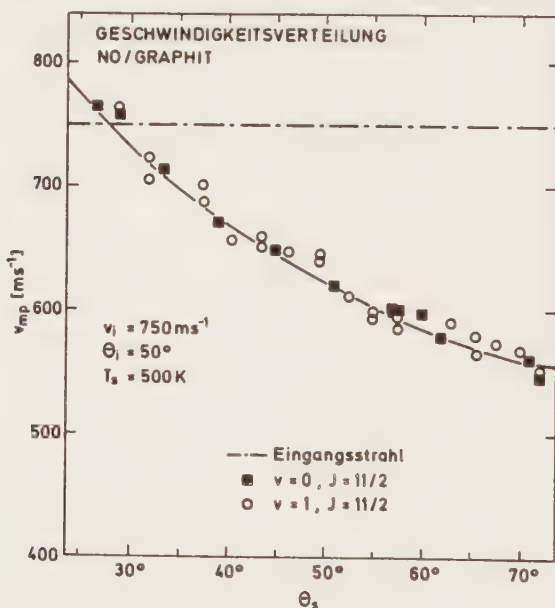


Abb. 5.14: Wahrscheinlichste Geschwindigkeit inelastisch gestreuter $v = 1$ und $v = 0$ Moleküle in Abhängigkeit vom Streuwinkel Θ_s .

In Bild 5.14 ist die Ausgangsgeschwindigkeit der inelastisch gestreuten NO-Moleküle, die mit $v_i = 750 \text{ ms}^{-1}$ auf die Oberfläche trafen, als Funktion des Streuwinkels Θ_s für $v = 1$ und $v = 0$ Moleküle abgebildet. Für alle Streuwinkel besitzen schwingungsangeregte und nicht-schwingungsangeregte Moleküle die gleiche Geschwindigkeit. In qualitativer Übereinstimmung mit dem Hard-Cube Modell ist ein Anstieg der Geschwindigkeit mit abnehmendem Streuwinkel zu sehen. Dieser Anstieg ist bei der vorliegenden, heißen Oberfläche so stark, daß die

gestreuten Teilchen bei den kleinsten untersuchten Streuwinkeln sogar schneller werden können als die einfallenden Moleküle.

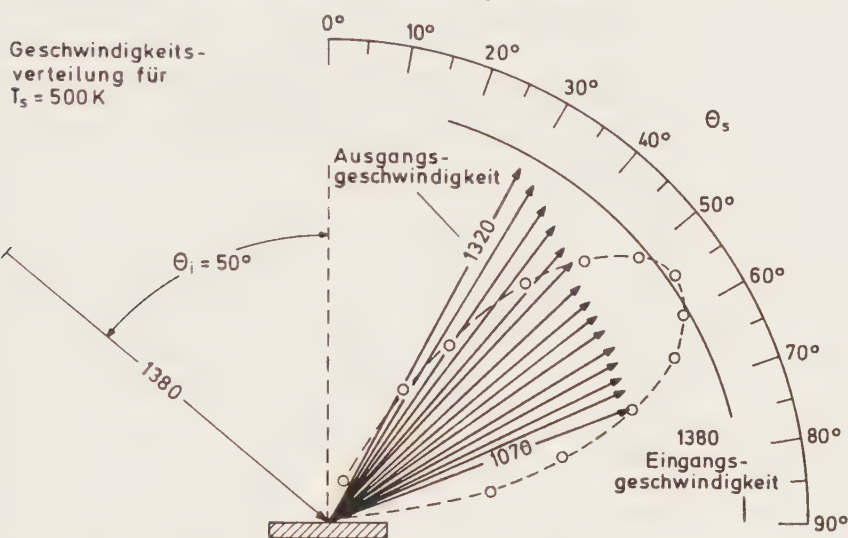


Abb. 5.15: Vektordarstellung der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit der NO-Moleküle als Funktion des Streuwinkels Θ_s nach der inelastischen Streuung an einer heißen Graphitoberfläche ; alle Geschwindigkeiten sind in ms^{-1} angegeben.

Eine analoge, zustandsaufgelöste Untersuchung mit schneller einfallenden (d.h. $v_i = 1380 \text{ ms}^{-1}$) NO-Molekülen führte zu der in Bild 5.15 abgebildeten Vektordarstellung der Ausgangsgeschwindigkeiten der inelastischen Streukomponente. Wie bei den langsameren Teilchen zeigten auch hier $\nu = 0$ Moleküle das gleiche Geschwindigkeitsverhalten, wie die für Bild 5.15 zugrunde liegenden $\nu = 1$ Moleküle, die von der SFRL-Anregung vor der Oberfläche herrührten. Erwartungsgemäß wuchs auch hier die Ausgangsgeschwindigkeit wie bei den langsamen Teilchen mit kleiner werdendem Streuwinkel an. Im Unterschied zu den langsamer einfallenden Teilchen (siehe Bild 5.14) ist der Geschwindigkeitsverlust der in Bild 5.15 dargestellten schnellen Moleküle jedoch so groß, daß selbst bei einer heißen Oberfläche und einem sehr kleinen Streuwinkel der Energietransfer von den Phononen auf die Moleküle nicht groß genug ist, um diesen Verlust zu kompensieren : Die gestreuten NO-Moleküle waren immer langsamer als die mit

hoher Eingangsgeschwindigkeit (1380 ms^{-1}) einfallenden. Aus Bild 5.15 kann man auch erkennen, daß entgegen der Vorhersagen des einfachen Hard-Cube Modells nicht nur die *Normal*-, sondern auch die *Tangentialkomponente* durch den Streuprozess verändert wird.

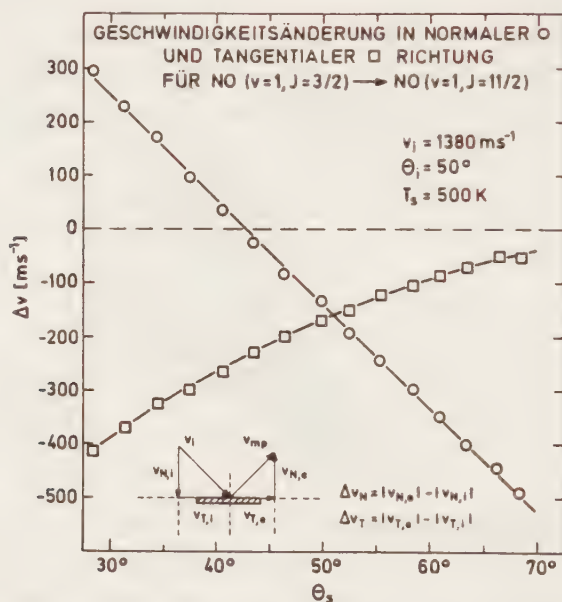


Abb. 5.16: Streuwinkelabhängige Geschwindigkeitsänderung in Normal- und Tangentialrichtung für die SFRL-angeregten $v = 1$ Moleküle infolge ihrer inelastischen Streuung an einer heißen Graphitoberfläche.

Um diese Beobachtung quantitativ auszudrücken, wurde folgende Darstellung gewählt : Berechnet man für jeden Vektor aus Bild 5.15 die zugehörigen Geschwindigkeitskomponenten in Richtung der Oberflächennormalen und parallel zur Oberfläche und vergleicht diese mit den entsprechenden Komponenten des Eingangsstrahls, so erhält man für die Änderung der beiden zueinander senkrechten Geschwindigkeitsanteile der direkt-inelastisch gestreuten NO-Moleküle die in Bild 5.16 dargestellten Abhängigkeiten. Während die Normalkomponente mit kleiner werdendem Streuwinkel fast linear anwächst, verkleinert sich die Tangentialkomponente gleichzeitig. Moleküle, die unter einem Winkel Θ_s , kleiner als etwa 42.5° gestreut wurden, vergrößerten bei der hier untersuchten heißen Oberfläche ihre Normalgeschwindigkeit gegenüber den einfallenden Teilchen. Anderer-

seits blieb die Tangentialgeschwindigkeit der NO-Moleküle bei allen Streuwinkeln trotz der heißen Oberfläche immer kleiner als die des Eingangsstrahls.

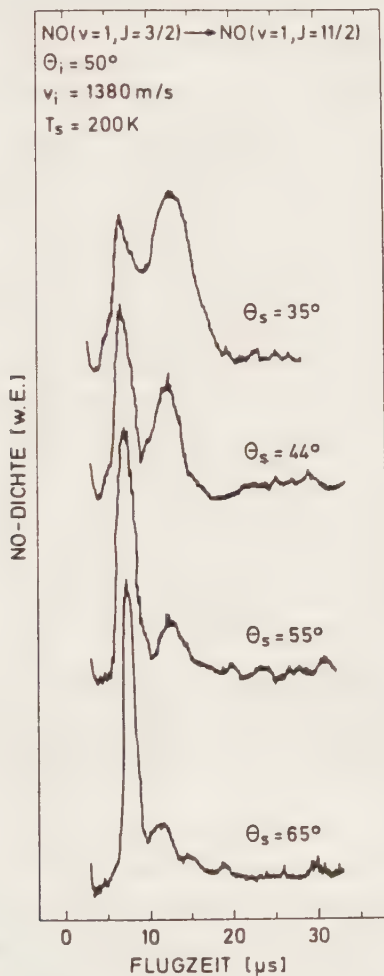


Abb. 5.17: Typische Flugzeitspektren für NO-Moleküle im $v = 1$ Zustand, die von der SFRL-Anregung vor der Oberfläche herrühren, nach ihrer Streuung an einer kalten Graphitoberfläche für verschiedene Streuwinkel.

Die gleichen winkelabhängigen Untersuchungen des NO/Graphit Streuprozesses können natürlich auch für eine kalte Oberfläche ausgeführt werden. In Bild 5.17 kann man wieder deutlich die zwei verschiedenen Streukanäle für inelastisch und diffus gestreute NO-Moleküle unterscheiden. Für den kleinsten Streu-

winkel dominieren die Moleküle, die einen Trapping-Desorptions-Prozeß durchlaufen, anteilmäßig das Streuverhalten. Mit größer werdendem Streuwinkel verliert jedoch dieser langsamere Streuanteil seine Wichtigkeit gegenüber den schnelleren, direkt-inelastisch gestreuten Teilchen.

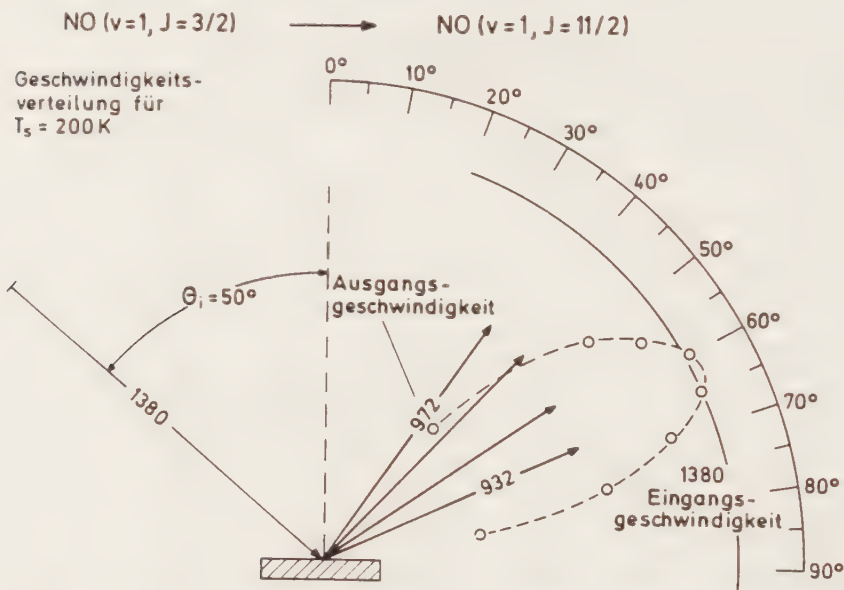


Abb. 5.18: Vektordarstellung der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit der NO-Moleküle als Funktion des Streuwinkels Θ_s nach der inelastischen Streuung an einer kalten Graphitoberfläche; alle Geschwindigkeiten sind in ms^{-1} angegeben.

Bestimmt man aus der Lage der Dichtemaxima in Bild 5.17 die entsprechenden, wahrscheinlichsten Geschwindigkeiten, so erhält man – ähnlich wie oben – für die inelastisch gestreuten Teilchen die Vektordarstellung von Bild 5.18. Neben dem großen Geschwindigkeitsverlust der gestreuten Teilchen im Vergleich zum Eingangsstrahl ist der wesentlichste Unterschied zu der oben gezeigten Vektordarstellung für den inelastischen Streuprozess an einer heißen Oberfläche die Beobachtung, daß die Spitzen der Geschwindigkeitsvektoren in Bild 5.18 nahezu auf einem Kreis liegen, d.h. die Moleküle erfahren nur eine sehr geringfügige Änderung ihrer Ausgangsgeschwindigkeit als Funktion des Streuwinkels. Dies erscheint jedoch nicht sehr verwunderlich, da die für die Phononen zur Verfügung stehende Energie durch die Kälte der Oberfläche im Vergleich zu Bild 5.15 sehr

viel geringer ist, so daß auch viel weniger Energie auf die fortfliegenden Teilchen übertragen werden kann. Diese experimentelle Feststellung ist wiederum in guter Übereinstimmung mit dem Hard-Cube Modell.

Aus den Flugzeitspektren von Bild 5.17 ergibt sich noch eine weitere, interessante Beobachtung: Während die inelastisch gestreuten Moleküle erwartungsgemäß mit größer werdendem Streuwinkel geringfügig langsamer wurden, stieg die Geschwindigkeit der diffus gestreuten Teilchen bei der gleichen Winkeländerung bemerkenswert an. Eine Aufspaltung der Ausgangsgeschwindigkeiten in Normal- und Tangentialkomponenten lieferte für die inelastisch gestreuten NO-Moleküle qualitativ die gleiche Darstellung wie die in Bild 5.16 gezeigte; jedoch lagen nunmehr beide Komponenten weit unterhalb der des Eingangsstrahles. Die gleiche Aufspaltung in Geschwindigkeitskomponenten für die diffus gestreuten Teilchen führte zu einer nahezu streuwinkelunabhängigen Normal- und zu einer mit dem Streuwinkel Θ , anwachsenden Tangentialkomponente.

Bei der Untersuchung der Frage, ob die Geschwindigkeit der inelastisch gestreuten, SFRL-angeregten $v = 1$ Teilchen abhängig von ihrem Rotationszustand ist, stellte sich zwar qualitativ heraus, daß die Moleküle mit wachsendem J -Zustand etwas langsamer wurden, doch war dieser Effekt zu schwach, um ihn bei den für die Geschwindigkeitsverteilung untersuchten, relativ niedrigen Rotationszustände ($J_{\max} = \frac{35}{2}$) quantitativ im Detail auszuwerten. Qualitativ kann jedoch in Übereinstimmung mit den früheren Messungen für $v = 0$ Moleküle [47] geschlossen werden, daß der Verlust an kinetischer Energie in keiner Weise den Gewinn an Rotationsenergie erklären kann.

5.4. POLARISATIONEFFEKTE

Wie im vorangegangenen Kapitel beschrieben, wurde für den IR-Anregungsprozeß vor der Oberfläche die $R(\frac{1}{2})$ -Linie in NO gewählt, d.h. es wurden die Grundzustandsmoleküle in den ersten Vibrationszustand gepumpt, die im Eingangsstrahl vor dem SFRL weder bezüglich der Rotation noch der Vibration angeregt waren ($J = \frac{1}{2}, N = 0, v = 0$). Im R - und P -Zweig kann eine Dipolanregung nur durch den Teil des zur Verfügung stehenden, elektrischen Feldes erfolgen, dessen Projektion auf die Verbindungsachse der Molekülatoome fällt. Für den Q -Zweig ist hingegen nur die Komponente des elektrischen Feldes von Bedeutung, die senkrecht zur Molekülachse steht. Deshalb kann in dem vorliegenden Fall, in dem die Vibrationsanregung über die $R(\frac{1}{2})$ -Linie erfolgen soll, nur dann ein

IR-Photon mit einer Wahrscheinlichkeit von 1 absorbiert werden, wenn die Molekülachse des einfallenden Teilchens beim Durchflug durch die Anregungszone parallel zur Polarisationsrichtung des linear polarisierten SFRL's orientiert ist. Unter dieser Bedingung kommt es zur Absorption des IR-Photons, das das absorbierende Teilchen zur Vibration und Rotation ($J = \frac{3}{2}, N = 1, v = 1$) anregt. $\vec{N}$ steht dabei senkrecht auf der Molekülachse und parallel bzw. anti-parallel zur Ausbreitungsrichtung des einfallenden IR-Lichtes. Wenn kein äußeres Feld anliegt, rotiert das Molekül nach der Anregung ungehindert so weiter, daß der Vektor $\vec{N}$ um das raumfeste $\vec{J}$ während des Weiterfluges präzediert; d.h. die NO-Moleküle, die eine Vibrationsanregung durch den SFRL erfahren haben, sind nach der Anregung zu einem hohen Grade räumlich ausgerichtet. Eine detaillierte klassische und quantenmechanische Analyse des vorliegenden Anregungsprozesses wurde von Zare *et al.* gegeben [92-94]. Unter anderem konnten die Autoren zeigen, daß die höchste räumliche Orientierung durch die IR-Anregung mit einer ebenen Welle dann zu erwarten ist, wenn die Anregung bei einem möglichst niedrigen J -Zustand im R -Zweig erfolgt.

Aus diesem Grunde müßte es auch in dem vorliegenden Experiment möglich sein, eine räumliche Polarisation der auf die Oberfläche fliegenden Moleküle nach der IR-Anregung nachweisen zu können. Leider stand für den beabsichtigten Nachweis keine $\frac{\lambda}{2}$ Platte, mit der die Polarisationsrichtung des UV-Lasers hätte gedreht werden können, zur Verfügung. Aus diesem Grunde wurde die Besetzung des zu untersuchenden Zustandes nacheinander über P - und R -Zweige einerseits und über Q -Zweige andererseits abgefragt. Aus den sich dabei ergebenden Intensitäten $I_{\parallel}$ und $I_{\perp}$ kann dann die räumliche Polarisation des Moleküls bestimmt werden [93]:

$$P = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + I_{\perp}} \quad (5.2)$$

Wird diese Methode auf die mit $v_i = 1380 \text{ ms}^{-1}$ einfallenden NO-Moleküle im $J = \frac{3}{2}, v=1$ Zustand nach der Anregung durch den SFRL angewandt, so ergibt sich bei niedrigen Ausgangsleistungen des IR-Lasers von etwa 15 mW eine molekulare, räumliche Polarisation von rund $P = (49 \pm 15)\%$. Wurde die Leistung des SFRL's auf über 30 mW erhöht, so verkleinerte sich der Polarisationsgrad geringfügig. Um das Verfahren zur Bestimmung der molekularen Ausrichtung zu überprüfen, wurde auch der Polarisationsgrad der einfallenden, nicht vibrationsmäßig angeregten NO-Moleküle mit der gleichen Methode bestimmt. Die

Besetzungsabfrage über die verschiedenen Zweige führte in diesem Fall zu fast identischen Ergebnissen für P -, Q - und R -Übergänge. Man kann also davon ausgehen, daß die nicht-schwingungsangeregten Teilchen im Gegensatz zu den SFRL-angeregten Molekülen keine räumliche Ausrichtung besitzen. Wie einfach gezeigt werden kann, bleibt die relativ hohe räumliche Ausrichtung der IR-angeregten Teilchen auch trotz des vorhandenen Erdmagnetfeldes bis zum Auftreffen auf die Oberfläche erhalten, da der hier betroffene $X^2\Pi_{1/2}$ im Gegensatz zum $X^2\Pi_{3/2}$ Zustand nicht paramagnetisch ist.

Da folglich die schwingungsangeregten $J = \frac{3}{2}$ Moleküle mit einer hohen räumlichen Ausrichtung auf die Graphitoberfläche auftreffen, erhebt sich die Frage, ob sich bei den von der IR-Anregung herrührenden NO-Molekülen nach der Oberfläche auch noch eine Vorzugsrichtung der Orientierung auszeichnet. Dazu wurde mit der gleichen Meßmethode wie vor der Oberfläche die Polarisierung der gestreuten, schwingungsangeregten NO-Moleküle nach der Oberfläche untersucht. Besonderes Augenmerk wurde dabei auf den $J = \frac{3}{2}, v = 1$ Zustand gerichtet: Bei allen untersuchten Oberflächentemperaturen, Streuwinkeln und Eingangsgeschwindigkeiten konnte dabei innerhalb unserer Meßgenauigkeit keine Polarisierung nach der Streuung nachgewiesen werden; d.h. die $\vec{J}$ Vektoren der gestreuten, vor der Oberfläche ausgerichteten $J = \frac{3}{2}, v = 1$ Moleküle wurden nach der Oberflächenstreuung in erster Näherung isotrop verteilt wiedergefunden.

Zum Abschluß der Polarisationsuntersuchung wurde in den Strahlengang des anregenden IR-Lichtes eine bei $5.3 \mu m$ entspiegelte $\frac{1}{4}$ Platte eingebracht. Auf diese Weise bestand die Möglichkeit, die Vibrationsanregung entweder mit rechts- oder links-zirkular polarisiertem Licht vorzunehmen. Der resultierende, mittlere Drehimpulsübertrag des Photons auf das Molekül von $+1$ bzw. -1 bestimmte dann neben der räumlichen Ausrichtung sogar die Drehrichtung der $v = 1, J = \frac{3}{2}$ Teilchen vor der Oberfläche. Eine entsprechende Untersuchung nach der Oberfläche zeigte jedoch, daß wie bei der räumlichen Ausrichtung der NO-Moleküle auch die Information bezüglich der Drehrichtung während des Streuprozesses innerhalb unserer Meßgenauigkeit vollkommen verloren ging.

Um der Frage nachzugehen, wieviel Prozent der vor der Oberfläche IR-angeregten NO-Moleküle den Streuprozess vibrationsmäßig überleben, muß im Prinzip nach der Oberfläche über alle resultierenden J -Zustände summiert und über alle Streuwinkel Θ , integriert werden. Die Überlebenswahrscheinlichkeit $SP(1)$ des ersten Vibrationszustandes ergibt sich somit aus einem Vergleich der $v = 1$ Bevölkerungen N_1^{vor} und N_1^{nach} vor und nach der Oberfläche :

$$SP(1) = \frac{c_{nach} \cdot \int \sum_{\Theta, J} N_1^{nach}(J, \Theta_s) d\Theta_s}{c_{vor} \cdot N_1^{vor}(\frac{3}{2})} , \quad (5.3)$$

wobei c_{nach} bzw. c_{vor} die Nachweiswahrscheinlichkeiten vor und nach der Oberfläche bezeichnen. In diesen Größen werden beispielsweise die unterschiedlichen Divergenzen und die daraus resultierenden, verschiedenen, effektiven Linienbreiten der einfallenden und der gestreuten Moleküle, sowie der Prozentsatz der gestreuten Teilchen, die von dem Ionisationskäfig herausgeschnitten werden, berücksichtigt. Da sich jedoch innerhalb unserer Meßgenauigkeit die Winkel-, Rotations- und Geschwindigkeitsverteilungen für schwingungsangeregte und nicht-schwingungsangeregte, gestreute Teilchen nicht unterscheiden, kann der in Gl. (5.3) implizierte Auswertungsvorgang erheblich vereinfacht werden. Aufgrund dieser experimentellen Beobachtung ist es nun nicht mehr nötig die absoluten Werte für die in Gl. (5.3) verwendeten Nachweiswahrscheinlichkeiten zu bestimmen. Vielmehr kann die Überlebenswahrscheinlichkeit für den ersten Vibrationszustand aus einem Vergleich der entsprechenden Besetzungen im $v = 1$ und $v = 0$ Zustand vor und nach der Oberfläche ermittelt werden. Unter der Annahme, daß die Überlebenswahrscheinlichkeit für $v = 0$ Moleküle nahe eins ist, kann aus Gl. (5.3) die folgende Beziehung hergeleitet werden :

$$SP(1) = \left[\frac{N_1^{nach}(\frac{11}{2})}{N_1^{vor}(\frac{3}{2})} \right]_{v=1} \cdot \left[\frac{N_0^{vor}(\frac{3}{2})}{\eta(\frac{3}{2}) \cdot N_0^{nach}(\frac{11}{2})} \right]_{v=0} , \quad (5.4)$$

wobei der $J = \frac{11}{2}$ Zustand zur Untersuchung nach der Oberfläche ziemlich willkürlich ausgewählt wurde. $\eta(\frac{3}{2})$ gibt in Gl. (5.4) die Wahrscheinlichkeit an,

mit der sich ein einfallendes Teilchen des $v = 0$ Niveaus vor der Oberfläche im $J = \frac{3}{2}$ Zustand befindet ; dieser Wert wird also durch die Rotationstemperatur des Eingangsstrahles gegeben.

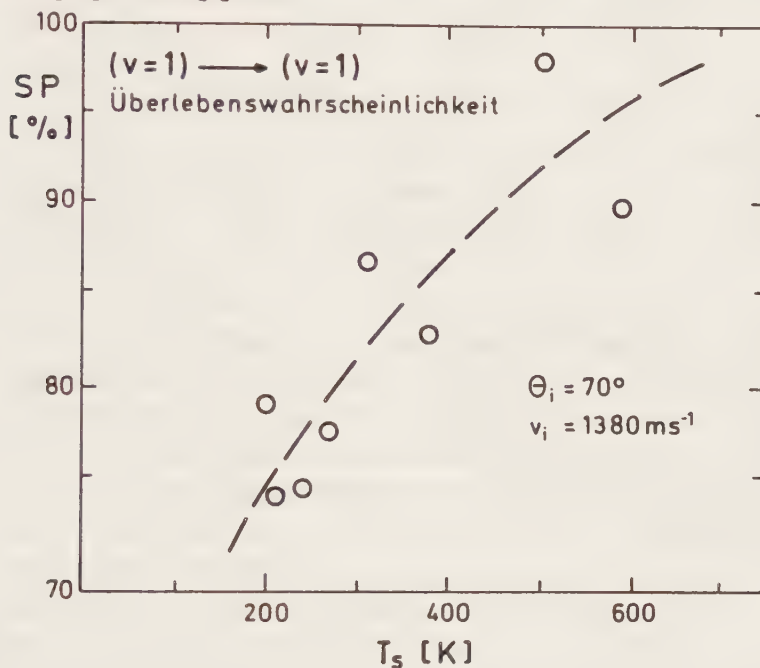


Abb. 5.19: Überlebenswahrscheinlichkeit SP des $v = 1$ Zustandes für die Streuung von NO-Molekülen an einer Graphitoberfläche als Funktion der Oberflächentemperatur T_s .

Bestimmt man nach Gl. (5.4) die Überlebenswahrscheinlichkeit des ersten Vibrationszustandes für verschiedene Oberflächentemperaturen, so erhält man das in Bild 5.19 dargestellte Verhalten. Die relativ große Streuung der dort gezeigten Meßpunkte ist im wesentlichen darauf zurückzuführen, daß es während der Messung mehrmals erforderlich war, den Farbstofflaser zwischen den relativ weit auseinander liegenden Wellenlängen des $v = 1$ und des $v = 0$ Zustandes hin und her zu fahren und den ionisierenden UV-Laser zwischen den Positionen vor und nach der Oberfläche in der UHV-Kammer zu verschieben. Trotz dieser experimentellen Schwierigkeiten vermittelt Bild 5.19 einen interessanten Einblick in das Streuverhalten des $v = 1$ Zustandes : Wie theoretisch von Lucchese und Tully vorhergesagt, nähert sich die Überlebenswahrscheinlichkeit bei hohen Oberflä-

chentemperaturen der 100% Grenze [5]. Bei niedrigeren Temperaturen fällt die Überlebenswahrscheinlichkeit jedoch deutlich auf etwa 75% ab. Eine mögliche Deutung für dieses Verhalten wird im letzten Kapitel dieser Arbeit diskutiert.

5.6. RELAXATIONSKANÄLE FÜR DIE VIBRATIONSENERGIE

Obwohl die Überlebenswahrscheinlichkeit für den ersten Vibrationszustand sehr hoch ist, so ist sie doch – insbesondere für niedrige Oberflächentemperaturen – deutlich verschieden von 1 (siehe Bild 5.19). Bei $T_s = 300\text{ K}$ verlieren beispielsweise rund 20% der einfallenden $v = 1$ Moleküle ihre Vibrationsenergie. Im Prinzip stehen dem Molekül drei Kanäle zur Verfügung, durch die seine Vibrationsenergie fortgeführt werden könnte: Sie könnte entweder an die Phononen der Oberfläche oder an die Rotations- oder Translationsbewegung des gestreuten Teilchens (d.h. $V \rightarrow R$ oder $V \rightarrow T$) abgegeben werden. Bei der Untersuchung, welcher dieser drei Relaxationskanäle der effektivste ist, wurde zunächst nach einem beinahe resonanten $V \rightarrow R$ Prozeß gesucht. Der vor der Oberfläche angeregte $J = \frac{3}{2}, \Omega = \frac{1}{2}, v = 1$ Zustand entspricht energetisch bis auf 0.4% dem $J = \frac{63}{2}, \Omega = \frac{3}{2}, v = 0$ Zustand. Um zu testen, ob ein Teil der einfallenden $v = 1$ Moleküle ihre Vibrationsenergie zugunsten dieses fast resonanten Rotationszustandes im $v = 0$ abgeben, wurde der Farbstofflaser in der 0–0 Bande bei 225 nm auf die $J = \frac{63}{2}$ Linie im $X^2\Pi_{3/2}$ System gefahren und das resultierende Ionensignal mit der üblichen Methode, d.h. simultan "mit" und "ohne SFRL", aufgezeichnet.

In Bild 5.20 sind zwei typische Flugzeitspektren des fast resonanten $J = \frac{63}{2}$ Zustandes zu sehen, die simultan mit und ohne IR-Anregung aufgenommen wurden. Aus diesen Flugzeitspektren geht eindeutig hervor, daß das von den gestreuten Molekülen resultierende Ionensignal nach der Oberfläche deutlich stärker wurde, wenn vor der Oberfläche die Vibrationsanregung mit dem SFRL erfolgte. Da die zur Untersuchung verwendete Linie bei 225 nm so gewählt worden war, daß sie noch vor dem Bandenkopf der 1–1 Bande liegt (siehe Bild 4.7), kann man mit Sicherheit schließen, daß das IR-Laser abhängige Anwachsen des Ionensignales auf einen Relaxationsprozeß von Vibrationsenergie in Rotationsenergie zurückzuführen ist. Die gleiche Untersuchung wurde auch für andere J Niveaus des Vibrationsgrundzustandes durchgeführt: In keinem anderen Fall konnte jedoch ein Anwachsen des Ionensignales als Folge der IR-Anregung gezeigt werden;

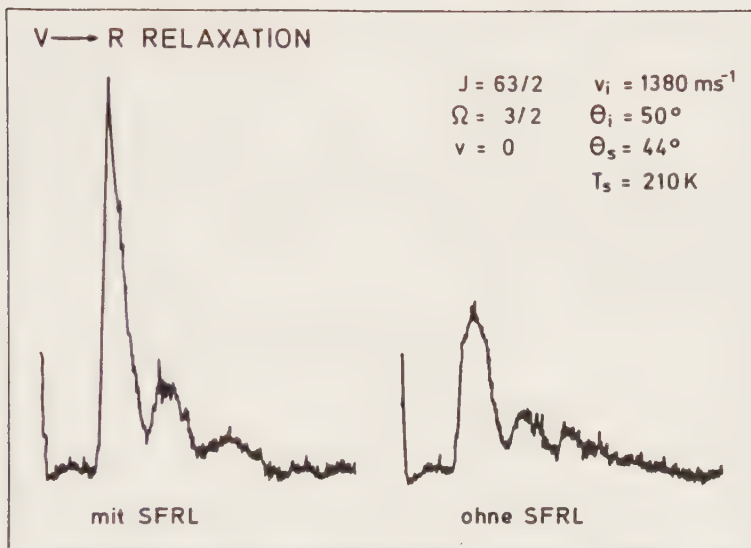


Abb. 5.20: Typische, simultan aufgenommene Flugzeitspektren, die sich für gestreute NO-Moleküle im $J = \frac{63}{2}, \Omega = \frac{3}{2}, v = 0$ Zustand mit und ohne SFRL-Anregung ergeben.

d.h. falls Moleküle aus dem $v = 1$ Zustand in einen anderen als den beinahe resonanten Rotationszustand des $v = 0$ Niveaus relaxieren, so liegt dieser Vorgang unterhalb unserer Nachweisgrenze. Zur Bestimmung unserer Nachweisgrenze für beinahe resonante $V \rightarrow R$ Relaxationen wurde das Ionensignal des hohen Rotationszustandes im $v = 0$ wiederum simultan in zwei Speichern des Vielkanalanalysators aufgezeichnet, jedoch diesmal für beide Speicher ohne IR-Anregung vor der Oberfläche. Aufgrund von statistischen und elektronischen Effekten waren die in beiden Speichern aufgenommenen Flugzeitspektren trotz der fehlenden Anregung natürlich nicht identisch. Der sich ergebende, prozentuale Unterschied der beiden Ionensignale bestimmte dann die Nachweisgrenze dieses Verfahrens. Rechnet man diesen Wert auf die Zahl der einfallenden $v = 1$ Moleküle um, so ergibt sich für die Nachweisgrenze: Sobald mehr als 0.005% der einfallenden, schwingungsangeregten NO-Moleküle ihre Vibrationsenergie in einem resonanten $V \rightarrow R$ Prozeß abgeben, so ist dieser Mechanismus mit der vorliegenden Meßanordnung nachweisbar.

Flugzeitspektren – wie die in Bild 5.20 gezeigten – wurden für den Relaxations-

prozeß:

$$v = 1, J = \frac{3}{2}, \Omega = \frac{1}{2} \longrightarrow v = 0, J = \frac{63}{2}, \Omega = \frac{3}{2}$$

für vier verschiedene Oberflächentemperaturen aufgenommen. In allen Fällen lag das Relaxationssignal deutlich über der Nachweisgrenze. Bei diesen Messungen stellte sich heraus, daß die Zahl der relaxierenden $v = 1$ Moleküle mit der Oberflächentemperatur T_s anstieg.

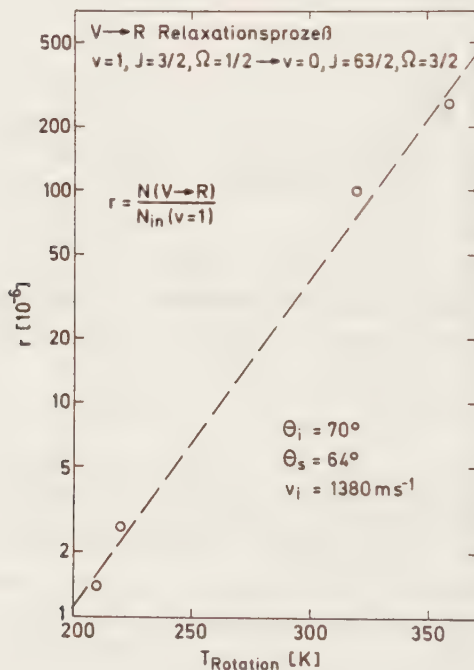


Abb. 5.21: Anteil der einfallenden $v = 1$ Moleküle, die ihre Vibrationsenergie fast resonant an die Rotationsbewegung der specular gestreuten NO-Moleküle abgeben.

Interessanterweise ergibt sich aus den Meßdaten ein linearer Zusammenhang, wenn man den Anteil der $v = 1$ Moleküle, die in den $J = \frac{63}{2}, v = 0$ Zustand relaxieren, logarithmisch über die Rotationstemperatur T_{rot} der gestreuten Teilchen aufträgt (siehe Bild 5.21). Wie also eindeutig gezeigt werden konnte, existiert während der Gas-Festkörper-Wechselwirkung ein beinahe resonanter $V \rightarrow R$ Relaxationsmechanismus. Wie man jedoch auch aus Bild 5.21 erkennen kann, ist

dieser Prozeß größenordnungsmäßig viel zu ineffizient, um die – im Vergleich – große Abweichung der Überlebenswahrscheinlichkeit von 1 erklären zu können.

Aus diesem Grunde wurde im folgenden die Möglichkeit eines $V \rightarrow T$ Relaxationsmechanismus untersucht. Verliert ein Teil der $v = 1$ Moleküle seine Vibrationsenergie vollständig zugunsten des Translationsfreiheitsgrades, so sollte in den Flugzeitspektren "mit SFRL" für die $v = 0$ Teilchen eine zweite, bedeutend schnellere Komponente aufgrund der IR-Anregung erscheinen. Wird nur ein Teil der Vibrationsenergie in Translationsenergie umgesetzt, so würde sich dieser Prozeß in einer Verbreiterung der Flugzeitspektren zu schnelleren Geschwindigkeiten hin – also in einer Erhöhung der mittleren Geschwindigkeit – der gestreuten $v = 0$ Moleküle widerspiegeln. Obwohl nach entsprechenden Effekten sowohl bei niedrigen als auch bei hohen Rotationszuständen des $v = 0$ Niveaus gesucht wurde, konnte kein Hinweis auf einen möglichen $V \rightarrow T$ Relaxationsprozeß gefunden werden. Man kann also folgern, daß weniger schwingungsangeregte NO-Moleküle ihre Schwingungsenergie zugunsten ihrer Ausgangsgeschwindigkeit abgegeben haben, als mit unserer Nachweisempfindlichkeit bestimmt werden konnte. Um die vorliegende Nachweisgrenze für $V \rightarrow T$ Prozesse quantitativ abschätzen zu können, muß davon ausgegangen werden, daß sich die relaxierende Vibrationsenergie gleichmäßig auf die kinetische Energie aller Rotationszustände verteilt. Unter dieser Annahme kann eine obere Schranke für die vorliegende Nachweisgrenze abgeschätzt werden: Wenn mindestens 2% der einfallenden $v = 1$ Moleküle ihre Vibrationsenergie in ihre Translationsbewegung umsetzen, dann kann dieser Mechanismus in der vorliegenden Anordnung nachgewiesen werden. Da in dieser Arbeit kein $V \rightarrow T$ Prozeß beobachtet werden konnte, muß also gefolgert werden, daß weniger als 2% der einfallenden, schwingungsangeregten NO-Moleküle während ihrer Wechselwirkung mit der Graphitoberfläche ihre Schwingungsenergie zugunsten der Translationsbewegung der spekulär gestreuten Teilchen abgegeben haben.

Da keiner der beiden untersuchten, intramolekularen Relaxationskanäle den Verlust der Vibrationsenergie während des Streuvorganges – wie er in der temperaturabhängigen Überlebenswahrscheinlichkeit zum Ausdruck kommt – erklären kann, muß davon ausgegangen werden, daß die fehlende Vibrationsenergie in die Phononen der Oberfläche abgegeben worden ist.

Unter dieser Annahme ergibt sich Bild 5.22, in dem veranschaulicht wird, wieviel Prozent der einfallenden $v = 1$ Moleküle einen Relaxationsprozeß durchliefen,

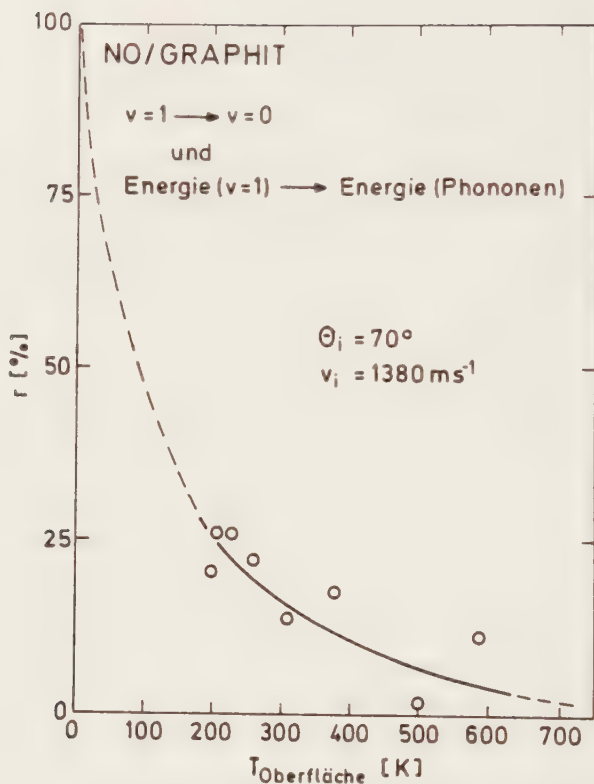


Abb. 5.22: Anteil der einfallenden $v = 1$ Moleküle, die ihre Vibrationsenergie während des Streuvorganges an die Phononen der Oberfläche abgegeben haben, als Funktion der Oberflächentemperatur.

der ihre Vibrationsenergie an das Wärmebad des Festkörpers überführte. Die in Bild 5.22 vorgeschlagene Extrapolation zu niedrigen Oberflächentemperaturen wird ebenfalls im letzten Kapitel dieser Arbeit diskutiert.

5.7. VIBRATIONSANREGUNG DURCH DIE OBERFLÄCHE

Bei den vorliegenden Messungen zeigte sich bei optimaler Justierung aller experimentellen Komponenten wiederholt, daß nach der Oberfläche auch ohne vorherige IR-Anregung schwingungsangeregte $v = 1$ Moleküle auftraten. Um das Streuverhalten dieser nicht-IR-angeregten $v = 1$ Moleküle näher untersuchen zu können, wurde zunächst wieder der Geschwindigkeitsselektor ausgebaut, so daß ein besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis erzielt werden konnte. Obwohl

das Ionensignal um einige Größenordnungen schwächer war als für die Messungen mit dem SFRL, konnte trotzdem nachgewiesen werden, daß auch ohne vorherige Anregung alle Rotationszustände des ersten Vibrationszustandes nach der Oberflächenstreuung bevölkert waren.

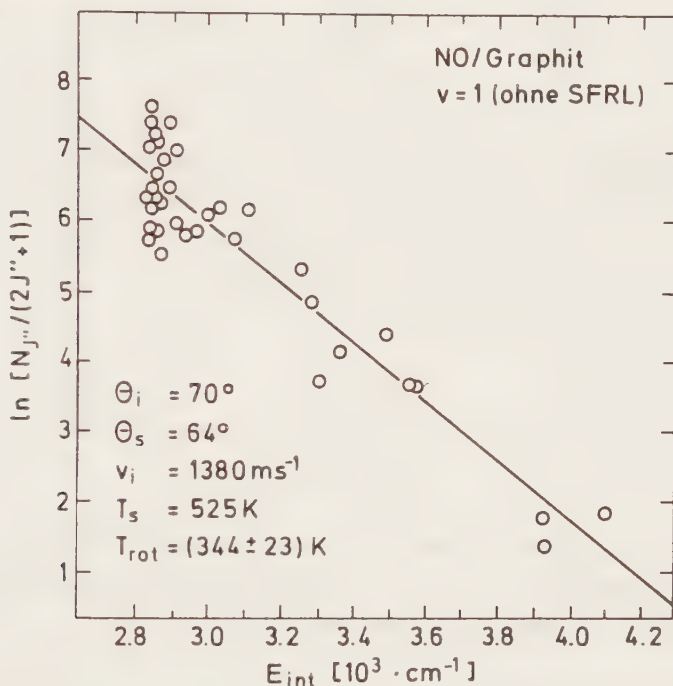


Abb. 5.23: Typische Rotationsverteilung von NO-Molekülen im $v = 1$ Zustand, die nicht von einer IR-Anregung vor der Oberfläche herrühren, nach ihrer spekularen Streuung an einer heißen Graphitoberfläche.

Die Besetzung der J -Zustände gehorcht wiederum in allen untersuchten Fällen einer Boltzmann-Verteilung, die immer durch eine typische Rotationstemperatur T_{rot} charakterisiert werden kann (siehe Bild 5.23).

Bestimmt man diese charakteristischen Rotationstemperaturen T_{rot} für verschiedene Oberflächentemperaturen T_s und zwei verschiedene Streuwinkel Θ_s , so ergibt sich Bild 5.24. Vergleicht man diese Darstellung mit dem oben gezeigten Akkommodationsverhalten der SFRL-angeregten $v = 1$ Moleküle (siehe Bild 5.8), so wird deutlich, daß die jeweils untersuchten, schwingungsangeregten Teilchen nicht nur die gleiche qualitative Rotationsstatistik aufweisen, sondern auch quantita-

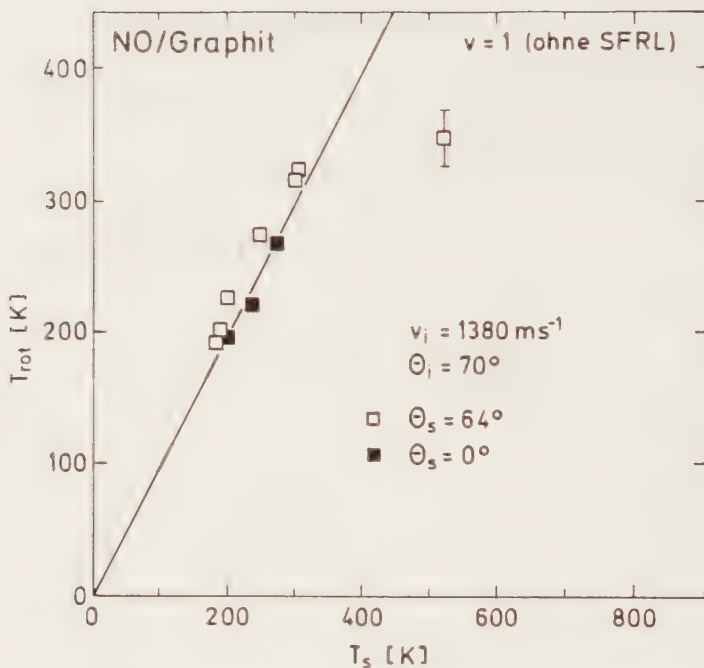


Abb. 5.24: Rotationstemperaturen T_{rot} der gestreuten $v = 1$ Moleküle, die nicht auf eine IR-Anregung vor der Oberfläche zurückzuführen sind, als Funktion der Oberflächentemperatur T_s .

tiv innerhalb unserer Meßgenauigkeit für alle Oberflächentemperaturen identische Rotationstemperaturen besitzen ; d.h. auch hier steigt die Rotationstemperatur zunächst mit der Oberflächentemperatur an, um dann in Sättigung zu gehen. Während die Rotationstemperatur T_{rot} der spekulär gestreuten NO-Moleküle bei niedrigen Kristalltemperaturen T_s wieder höher liegt als die Akkommodationsgerade, so überschreitet sie auch hier für die diffus gestreuten Teilchen diese Gerade in keinem der drei untersuchten Fälle.

Mit der gleichen Methode wie oben war es auch für die schwingungsangeregten NO-Moleküle, die nicht von einer vorherigen IR-Anregung stammten, möglich, zustandsaufgelöste Winkelverteilungen aufzunehmen.

In Bild 5.25 , Bild 5.26 und Bild 5.27 sind typische zustandsselektive Winkelverteilungen für zwei verschiedene Oberflächentemperaturen und zwei unterschiedliche Rotationszustände abgebildet. Vergleicht man diese Darstellungen mit den entsprechenden Ergebnissen, die sich aus der Streuung von SFRL-angeregten

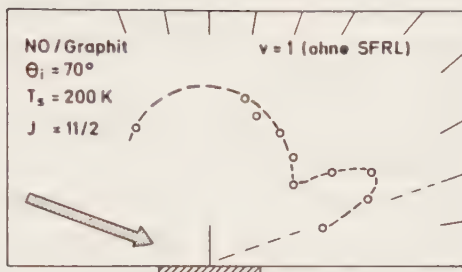


Abb. 5.25: Winkelverteilung von schwingungsangeregten NO-Molekülen, die nicht von der Anregung durch den SFRL vor der Oberfläche herrühren, nach der Streuung an einer kalten Graphitoberfläche.

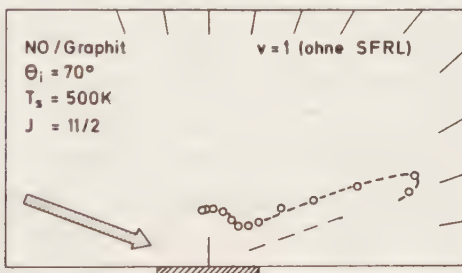


Abb. 5.26: Winkelverteilung von schwingungsangeregten NO-Molekülen, die nicht von einer Anregung vor der Oberfläche herrühren, nach der Streuung an einer heißen Graphitoberfläche.

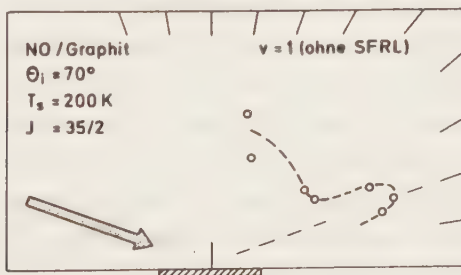


Abb. 5.27: Winkelverteilung von NO-Molekülen im $J = \frac{35}{2}, v = 1$ Zustand, die nicht von der Anregung durch den SFRL vor der Oberfläche herrühren, nach der Streuung an einer kalten Graphitoberfläche.

$v = 1$ Molekülen ergeben hatten (siehe Bild 5.1 , Bild 5.3 und Bild 5.5), so kann man wieder feststellen, daß sowohl das temperaturabhängige Verhalten der zwei

verschiedenen Streukanäle als auch die Lage der Streukeulenmaxima innerhalb der vorliegenden Meßgenauigkeit für alle schwingungsangeregten NO-Moleküle nach der Oberfläche nicht unterscheidbar sind.

Man kann also folgern, daß das zustands- und winkelaufgelöste Streuverhalten von schwingungsangeregten NO-Molekülen, die nicht von der Laser-Anregung vor der Oberfläche herrühren, in erster Näherung identisch ist zu dem oben diskutierten Streuverhalten der überlebenden, SFRL-angeregten $v = 1$ Moleküle. Diese Feststellung drängt die Vermutung auf, daß die hier beobachteten, schwingungsangeregten NO-Moleküle nach der Oberfläche eventuell nur auf ein Überleben von im Eingangsstrahl bereits vorhandenen $v = 1$ Moleküle zurückzuführen sind. Diese Vermutung wird durch den rechten Teil in Bild 4.11, in dem deutlich zu erkennen ist, daß auch ohne IR-Anregung $v = 1, J = \frac{3}{2}$ Moleküle im einfallenden Strahl vor der Oberfläche existieren, unterstützt. Vergleicht man dieses Ionensignal mit dem eines entsprechenden J -Niveaus im $v = 0$ Zustand, so kann man die Vibrationstemperatur T_{vib} im Strahl zu rund 293 K abschätzen. Der Begriff der Vibrationstemperatur muß hier jedoch mit der entsprechenden Vorsicht verwendet werden, da nur die ersten zwei Vibrationsniveaus untersucht wurden. Diese relativ hohe Vibrationstemperatur des Eingangsstrahles läßt also darauf schließen, daß bei einem NO : He Mischungsverhältnis von 1 : 10 und einem Reservoirdruck von 1013 hPa zu wenig Stöße beim Expansionsvorgang in der Düse stattfanden, um die Vibrationsenergie der NO-Moleküle effektiv zu relaxieren. Diese bislang als $v = 1$ Hintergrundmoleküle behandelten Teilchen treffen also ebenfalls mit der oben bestimmten Überlebenswahrscheinlichkeit auf die Graphitoberfläche. Wenn man jedoch das $v = 1$ Signal ohne SFRL in Bild 4.11 vor der Oberfläche mit dem in Bild 4.14 nach der Oberfläche vergleicht, so findet man eine Überlebenswahrscheinlichkeit, die 100% weit übersteigt. Man muß demnach die Schlußfolgerung ziehen, daß ein erheblicher Anteil der hier beobachteten, ohne vorherige IR-Anregung schwingungsangeregten NO-Moleküle auf einen Anregungsprozeß während der Molekül-Oberflächen-Wechselwirkung zurückgeführt werden muß. Aus einem Vergleich der Intensitätsverhältnisse der Ionensignale "mit" und "ohne SFRL" vor und nach der Oberfläche kann man folglich abschätzen, welcher Prozentsatz der Moleküle erst während des Streuprozesses in den $v = 1$ Zustand angeregt worden ist. Für die ohne IR-Laser nach der Oberfläche existierenden $v = 1$ Moleküle ist in Bild 5.28 für verschiedene Oberflächentemperaturen zum Ausdruck gebracht

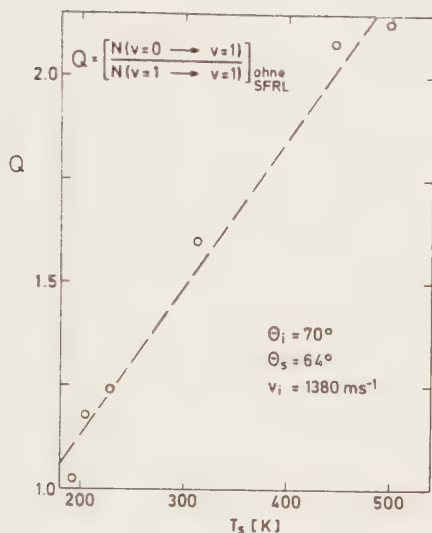


Abb. 5.28: Verhältnis zwischen oberflächenangeregten und vom Eingangsstrahl überlebenden, schwingungsangeregten, spekulär gestreuten NO-Molekülen, die nicht auf eine IR-Anregung vor der Oberfläche zurückzuführen sind.

worden, welches Zahlenverhältnis zwischen den durch die Wechselwirkung mit der Oberfläche angeregten und den vom Eingangsstrahl überlebenden Teilchen besteht. Bei den niedrigsten, hier möglichen Oberflächentemperaturen ist dieses Verhältnis etwa 1 ; d.h. von den gestreuten $v = 1$ Molekülen sind rund die Hälfte durch den Kontakt mit der Graphitfläche angeregt worden und die andere Hälfte überlebte von den im Eingangsstrahl bereits existierenden, schwingungsangeregten Teilchen. Bei $T_s \approx 500 \text{ K}$ werden rund doppelt so viele Moleküle durch die heiße Fläche vibrationsmäßig angeregt als vor der Oberfläche im $v = 1$ Zustand existierten.

In Bild 5.29a ist zu sehen, welcher Anteil der einfallenden $v = 0$ Moleküle durch die Wechselwirkung mit der Oberfläche in den $v = 1$ Zustand angeregt worden ist. Eine Extrapolation des angedeuteten, linearen Zusammenhanges führt durch den Ursprung des Koordinatensystemes ; d.h. in dem Grenzfall $T_s = 0$ werden – wenn diese Extrapolation gerechtfertigt ist – keine NO-Moleküle durch die Wechselwirkung mit der Oberfläche vibrationsmäßig angeregt. Unter der zwar plausiblen, aber noch nachzuweisenden Annahme, daß nicht nur der $v = 1$ Zustand, sondern auch die höheren Vibrationsniveaus entsprechend

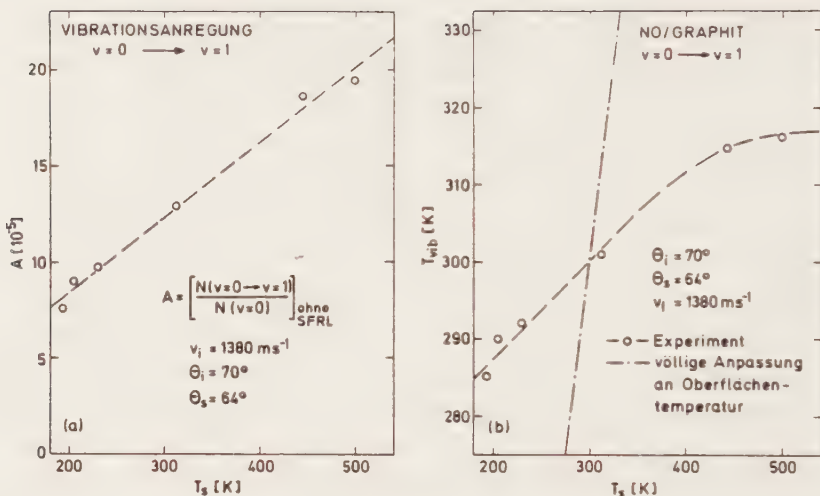


Abb. 5.29: Vibrationsanregung durch die Wechselwirkung mit der Oberfläche für spekular gestreute Moleküle als Funktion der Oberflächentemperatur: links ist dabei der Anteil der einfallenden $v = 0$ Moleküle, die durch die Oberfläche angeregt wurden, dargestellt; rechts ist dem Teilchenverhältnis $N(v = 1)/N(v = 0)$ eine Vibrationstemperatur T_{vib} zugeordnet worden, wobei nur die $v = 1$ Moleküle berücksichtigt wurden, die durch die Oberfläche angeregt worden waren.

durch die Oberflächenwechselwirkung bevölkert worden sind, kann aus dem Teilchendichteverhältnis $N(v = 1)/N(v = 0)$ eine Vibrationstemperatur T_{vib} der spekular gestreuten Teilchen bestimmt werden (siehe Bild 5.29b). Hierbei wurden nur die durch die Oberfläche angeregten, schwingungsangeregten NO-Moleküle berücksichtigt. Die in Bild 5.29b eingezeichnete Akkommodationsgerade wird – ähnlich wie bei der Rotationstemperatur (Bild 5.8) – bei niedrigen Oberflächentemperaturen T_s von der Vibrationstemperatur T_{vib} überschritten, während für $T_s \geq 300 \text{ K}$ auch die Vibrationstemperatur deutlich unterhalb der Akkommodationsgeraden liegt. Eine mögliche Interpretation des Streuverhaltens der durch die Oberfläche angeregten $v = 1$ Moleküle ist ebenfalls im nächsten Kapitel dieser Arbeit diskutiert.

6. DISKUSSION

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, Einblicke in die möglichen Energietransfermechanismen zu gewinnen, die sich innerhalb der molekularen Freiheitsgrade und zwischen Oberfläche und Molekül während der Gas-Festkörper-Wechselwirkung abspielen können. Dabei wurde dem Freiheitsgrad der molekularen Vibration besonderes Interesse gewidmet, da erst relativ wenig über sein dynamisches Streuverhalten bekannt war. Um die Untersuchungen unter möglichst definierten Bedingungen ausführen zu können, wurden hauptsächlich zwei wichtige experimentelle Maßnahmen getroffen: Zum einen wurden alle Experimente an einer gut-definierten, sauberen Oberfläche unter Ultrahochvakuum-Bedingungen ausgeführt und zum anderen bestand die Möglichkeit, die Untersuchung auf das Streuverhalten der Moleküle zu konzentrieren, die sich anfänglich vor der Oberfläche in nur einem einzigen Rotations-Vibrations-Zustand mit bekannter räumlicher Orientierung befanden.

Bei der Untersuchung des Vibrationsfreiheitsgrades stellte sich heraus, daß die Überlebenswahrscheinlichkeit für die $v = 1$ Schwingungsenergie in dem untersuchten Temperaturbereich sehr hoch ist. Wie man aus Bild 5.19 erkennen kann, erreicht die Überlebenswahrscheinlichkeit bei hohen Oberflächentemperaturen fast 100%. Mit kleiner werdender Temperatur T_s fällt die Überlebenswahrscheinlichkeit jedoch deutlich ab. Dieser Effekt kann durch einen Vergleich mit der Gasphasenrelaxation qualitativ erklärt werden: Die Vibrationsperiode der $v = 1$ Moleküle beträgt rund 17 fs ; d.h. bei den höchsten untersuchten Oberflächentemperaturen verweilt das NO-Molekül so lange auf der Graphitfläche, daß es größenordnungsmäßig nur rund 100 molekulare Schwingungen auf der Oberfläche ausführen kann. Diese Anzahl ist jedoch – verglichen mit Gasphasenexperimenten [95] – bei weitem zu klein, um bei einem so kleinen Molekül wie Stickstoffmonoxid eine effektive Relaxation der Vibrationsenergie zu ermöglichen. Wenn T_s andererseits seinen niedrigsten, hier untersuchten Wert erreichte, übte das NO-Molekül etwa 10^5 Stöße aufgrund seiner Vibrationsbewegung mit der Oberfläche aus, d.h. es führte mehr Stöße aus, als in der Gasphase zur Relaxation nötig wären. Aus diesen Gründen scheinen sowohl die Höhe der Überlebenswahrscheinlichkeit als auch ihr Abfallen zu niedrigen Temperaturen hin physikalisch gerechtfertigt zu sein. Im Grenzfall $T_s \rightarrow 0\text{ K}$ wird die Aufenthaltsdauer des Teilchens auf der Oberfläche unendlich lang [96], so daß die gesamte Vibrationsenergie

des Moleküls relaxieren könnte und eine Überlebenswahrscheinlichkeit von Null zu erwarten wäre. Diese qualitativen Überlegungen stimmen auch mit zeitaufgelösten Relaxationsmessungen an einem ähnlichen System überein [97]: Casassa *et al.* bestimmten experimentell die Lebensdauer des ersten Vibrationszustandes von OH und OD Molekülen, die auf einer SiO₂-Oberfläche chemisorbiert waren, zu $(220 \pm 20)ps$ bzw. $(149 \pm 10)ps$. Nimmt man an, daß die Lebensdauer für das NO/Graphit System größenordnungsmäßig vergleichbar ist, so kann das beobachtete Verhalten der Überlebenswahrscheinlichkeit dadurch erklärt werden, daß die Aufenthaltsdauer der NO-Moleküle auf der Graphitoberfläche in dem untersuchten Temperaturbereich etwa zwischen $1ps$ und $1ns$ liegt [96]. Auch eine sehr umfassende, theoretische Trajektorienuntersuchung von Lucchese und Tully, die am Beispiel der Streuung von NO-Molekülen an einer LiF(001)-Oberfläche durchgeführt wurde und sowohl die Wechselwirkungskräfte zwischen dem streuenden Molekül und der Oberfläche als auch die Kräfte zwischen den Oberflächenatomen und deren Bewegung berücksichtigte, führte zu einer klassischen Deaktivierungswahrscheinlichkeit der Vibrationsenergie von weniger als 1% für direkt-gestreute Teilchen [5]. Hiermit konnten Lucchese und Tully die früheren, quantenmechanischen Rechnungen von Bawagan *et al.* mit dem Ergebnis einer kleinen, theoretischen Vibrationsrelaxationswahrscheinlichkeit qualitativ bestätigen, obgleich diese Autoren die Bewegung der Oberfläche nicht berücksichtigt hatten [7]. Das Abfallen der hier gemessenen Überlebenswahrscheinlichkeit bei niedrigen Oberflächentemperaturen kommt in der theoretischen Arbeit von Lucchese und Tully nicht zum Ausdruck, da sich die berechnete Deaktivierungswahrscheinlichkeit von weniger als 1% nur auf direkt gestreute Moleküle unter Vernachlässigung der Teilchen, die zuvor einen Trapping-Desorptions-Prozeß durchlaufen haben, bezieht. Aus den oben gezeigten Winkelverteilungen (siehe Bild 5.1) und Flugzeitspektren (siehe Bild 5.11) ist es jedoch offensichtlich, daß bei dem vorliegenden Streusystem der Anteil der nicht direkt, sondern diffus gestreuten NO-Moleküle nicht vernachlässigbar ist. Unter der Annahme, daß die Lebensdauer des ersten Vibrationszustandes größenordnungsmäßig bei etwa 100ps liegt, kann man also sagen, daß Lucchese und Tully bei ihrer theoretischen Abhandlung nicht die endliche Lebensdauer des $v = 1$ Zustandes berücksichtigt haben, weil nur Trajektorien mit einer Aufenthaltsdauer von weniger als 10^{-11} Sekunden zu ihrem Ergebnis beitrugen. In der vorliegenden experimentellen Untersuchung scheint jedoch gerade dann eine Deaktivierung der Vibrationsenergie aufzutreten, wenn die Aufent-

haltsdauer des Moleküls auf der Oberfläche länger wird als die natürliche Lebensdauer des ersten Vibrationszustandes des mit der Oberfläche wechselwirkenden Teilchens. Bei hohen Oberflächentemperaturen sind hingegen die vorliegenden, experimentellen Ergebnisse unmittelbar mit den theoretischen Vorhersagen von Lucchese und Tully vergleichbar, da in diesem Falle auch im Experiment der direkt-inelastisch gestreute Anteil stark dominant wird (siehe Bild 5.3) und folglich die Aufenthaltsdauer kurz wird im Vergleich zur endlichen Lebensdauer des $v = 1$ Zustandes.

Bei der Klärung des Verbleibs der nicht-überlebenden Vibrationsenergie konnten die möglichen Relaxationskanäle in die Rotations- und Translationsbewegung der gestreuten Moleküle direkt experimentell untersucht werden. Obwohl eine fast resonante Energieübertragung vom ersten Vibrationszustand zur molekularen Rotation beobachtet werden konnte, war dieser Prozeß bei weitem zu ineffizient, um die im Vergleich große Abweichung der Überlebenswahrscheinlichkeit von 100% erklären zu können. Das gleiche traf auch auf eine mögliche Energieumwandlung von der molekularen Vibration in die Translationsbewegung der gestreuten Teilchen zu. Es mußte deshalb geschlossen werden, daß die nach der Streuung *fehlende* Vibrationsenergie in das Wärmebad der Oberfläche abgegeben wurde. Die in Bild 5.22 vorgeschlagene Extrapolation der Relaxationsrate nach $T_s = 0K$ begründet sich darin, daß bei dieser Oberflächentemperatur die zu erwartene Aufenthaltsdauer des NO-Moleküls den Grenzwert unendlich annimmt, so daß dann das auf der Oberfläche festsitzende Teilchen seine Vibrationsenergie nach Ablauf der endlichen Lebensdauer des $v = 1$ Zustandes an die Phononen der Oberfläche abgibt. Für diese Folgerung spricht auch, daß die lineare Extrapolation der gemessenen Relaxationsrate nach $T_s = 0K$ darauf hinweist, daß der beobachtete $V \rightarrow R$ Relaxationsprozeß in diesem Temperaturbereich vollkommen vernachlässigbar wird (siehe Bild 5.21). Es soll auch erwähnt werden, daß dieses Ergebnis bezüglich der möglichen Relaxationskanäle ebenfalls in gutem Einklang mit den schon oben erwähnten theoretischen Vorhersagen von Lucchese und Tully steht : Für die NO-Moleküle, die während ihres Streuprozesses ihre Vibrationsenergie abgeben mußten, konnten Lucchese und Tully mit Hilfe ihrer Trajektorienrechnungen nachweisen, daß die Vibrationsmode am stärksten an die Oberflächenphononen und nur viel schwächer an die molekularen Freiheitsgrade der Rotation und der Translation koppelt [5]. In der theoretischen Arbeit von Bawagan *et al.* wurde zwar für die Vibrationsdeaktivierung von sehr leicht-

ten Molekülen ein fast resonanter $V \rightarrow R$ Relaxationsprozeß vorhergesagt, doch sind diese Berechnungen für das hier untersuchte Streusystem nicht relevant, da Bawagan *et al.* bei ihrer Simulation nicht die Bewegung der Oberfläche selber berücksichtigt haben [7].

Betrachtet man die Ergebnisse zum Streuverhalten des Rotationsfreiheitsgrades, so fällt zunächst auf, daß sich die gemessenen Rotationsverteilungen offensichtlich unabhängig vom Vibrationszustand der gestreuten Teilchen eingestellt haben (siehe Bild 5.9). Da – mit Ausnahme der durch die Oberfläche angeregten Teilchen (siehe Kapitel 5.7) – alle hier untersuchten schwingungsangeregten Moleküle nur von der einen angeregten Λ -Komponente des $J = \frac{3}{2}, v = 1$ Zustandes im $X^2\Pi_{1/2}$ System herrührten, während die nicht-schwingungsangeregten NO-Moleküle von einer Boltzmann-Verteilung von Rotationszuständen im Eingangsstrahl stammten, kann ferner gefolgert werden, daß die Besetzung der Rotationszustände durch den Wechselwirkungsprozeß unabhängig ist von der statistischen Verteilung im Molekularstrahl vor der Oberfläche. Diese letzte Beobachtung muß jedoch nicht allgemein gültig sein, da im Falle $T_{rot} \approx 0K$ bei gleichzeitigen, sehr niedrigen Oberflächentemperaturen von der Theorie ein *supernumerischer Rotationsregenbogen* vorausgesagt wird [98–99]. Die erwartete Quantenoszillationsstruktur in den Boltzmann-Darstellungen der resultierenden Rotationsverteilungen konnten jedoch in den vorliegenden Experimenten nicht beobachtet werden, da bereits die niedrigste, hier untersuchte Oberflächentemperatur von $185K$ so hoch ist, daß dieser mögliche, bisher noch nicht experimentell nachgewiesene Quanteneffekt durch die thermische Oberflächenbewegung ausgewaschen wird.

Die schon oben kurz diskutierten Rotationsregenbögen, die erstmals von Kleyn *et al.* [37] experimentell beobachtet und von Barker *et al.* [98] sowie von Hurst *et al.* [100] theoretisch begründet werden konnten, wurden in keiner der hier untersuchten Rotationsverteilungen nachgewiesen. Dies kann möglicherweise darauf zurückgeführt werden, daß sowohl die hier verwendete maximale kinetische Energie der einfallenden Teilchen (etwa 300 meV) als auch der maximale berücksichtigte Rotationszustand ($J_{max} = \frac{51}{2}$) nicht hoch genug waren, um die Voraussetzungen zu schaffen, unter denen Kleyn *et al.* Regenbögen beobachten konnten; d.h. auch Kleyn *et al.* fanden unter unseren Versuchsbedingungen Rotationsverteilungen, die gut durch eine Boltzmann-Statistik charakterisiert werden konnten [37].

Wie aus Bild 5.9 deutlich wird, erfahren die einfallenden rotationskalten NO-Moleküle - $T_{\text{rot}}(v = 0) \approx 13\text{K}$ und $T_{\text{rot}}(v = 1) \approx 0\text{K}$ - eine bemerkenswerte Rotationsaufheizung durch die Wechselwirkung mit der Graphitoberfläche. Bei der Bestimmung der Rotationstemperatur T_{rot} in Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur T_s stellte sich heraus, daß T_{rot} zunächst mit T_s bei niedrigen T_s anwächst, um dann ab einem bestimmten Grenzwert von T_s in Sättigung zu gehen, so daß sich die Rotationstemperatur für hohe T_s nahezu unabhängig von der Oberflächentemperatur einstellt. Aus diesem Verhalten ergeben sich unmittelbar die Fragen nach dem Ursprung der gewonnenen Rotationsenergie sowie des Sättigungsverhaltens bei hohen Oberflächentemperaturen. Wie im zweiten Kapitel bereits diskutiert wurde, treten sowohl die Rotationsaufheizung als auch die Beobachtung $T_{\text{rot}} < T_s$ für hohe Oberflächentemperaturen für alle bisher untersuchten Streusysteme auf. Der Versuch, die Rotationsanregung im allgemeinen Fall vollkommen durch einen intramolekularen Energietransfer von Translations- in Rotationsenergie in Form eines klassischen Hantelmodells erklären zu wollen, würde bereits daran scheitern, daß für die thermische Desorption von NO-Molekülen von einer Ru(001)-Oberfläche eine vergleichbare Rotationsaufheizung beobachtet wurde [30]. In den vorliegenden Messungen zeigte sich zwar eine Erhöhung der Rotationstemperatur, wenn die kinetische Einfallenergie erhöht wurde (siehe Bild 5.9), doch stellte sich dieser intramolekulare Energietransfer als sehr ineffizient heraus, da die Translationsenergie der einfallenden Teilchen um ca. 300% erhöht werden mußte, um ein Anwachsen der Rotationstemperatur der gestreuten Moleküle von nur etwa 30% zu erzielen. Gegen eine effektive $T \rightarrow R$ Energieumwandlung in dem vorliegenden Streusystem spricht auch in gewisser Weise die nur sehr schwache Abhängigkeit der Geschwindigkeit der gestreuten NO-Moleküle von ihrem Rotationszustand (siehe oben).

Da sich das Problem der Rotationsaufheizung also nicht mit dem so anschaulichen, klassischen Hantelmodell zufriedenstellend erklären läßt, haben sich viele theoretische Abhandlungen um eine mögliche Klärung des Sachverhaltes bemüht. So gelang es zum Beispiel Brenig *et al.* [101] die beobachtete Abhängigkeit der Rotationstemperatur von der Oberflächentemperatur theoretisch gut zu simulieren. Das verwendete Modell basiert auf der Annahme, das sich die Energieverteilung der desorbierenden Moleküle aus dem Produkt einer Boltzmann-Verteilung bei der Oberflächentemperatur und einem von der Rotationsenergie abhängigen Haftkoeffizienten ergibt. Insbesondere fand jedoch die NO-Streuung

an einer Ag(111)-Oberfläche großes theoretisches Interesse [39, 100–105]. In diesen klassischen Rechnungen wurde das NO-Molekül als ein hartes, rotierendes Ellipsoid mit einem nicht-zentralen Massenschwerpunkt behandelt. Da die Oberfläche mit Hilfe des Hard-Cube Modells (siehe unten) und einem attraktiven Potential simuliert wurde, ermöglichten diese Rechnungen – im Gegensatz zu den oben zitierten quantenmechanischen Abhandlungen – auch, Energieaustauschprozesse zwischen Molekül und Oberfläche zu berücksichtigen. Dieser Umstand führte zum Teil zu relativ guten Übereinstimmungen mit experimentellen Beobachtungen bezüglich des Rotationsverhaltens. Besonders hervorgehoben sei hier die Arbeit von Kimman *et al.* [106]. In dieser sowohl theoretischen als auch experimentellen Untersuchung konnte mit Hilfe von umfangreichen Trajektorien-simulationen mit realistischen, mehrdimensionalen Wechselwirkungspotentialen gezeigt werden, daß die Umsetzungen von kinetischer Eingangsenergie in die molekulare Rotationsbewegung einerseits und in die Phononen der Oberfläche andererseits antikorreliert sind ; d.h. ein Molekül, das viel Rotationsenergie während des inelastischen Streuprozesses gewinnt, gibt weniger Translationsenergie an das Wärmebad der Festkörperoberfläche ab als ein Teilchen, das die Oberfläche in einem niedrigen J -Zustand verläßt. In Übereinstimmung mit den vorliegenden Meßergebnissen erwarten Kimman *et al.* selbst für die maximale, hier verwendete Einfallenergie von 300 meV nur eine minimale Abnahme der Ausgangsgeschwindigkeit mit zunehmendem Rotationszustand.

Obwohl der Erfolg der zitierten Trajektorienrechnungen sehr überzeugend ist, besteht doch häufig auch der Wunsch nach einfachen Modellvorstellungen, die eventuell einen besseren Einblick in die physikalischen Hintergründe für das dynamische Streuverhalten erlauben und die auch auf kompliziertere Streusysteme angewandt werden können [106]. An dieser Stelle soll auf ein derartiges, thermodynamisches Modell eingegangen werden, das von C. Flytzanis [107] entwickelt worden ist und sowohl die Rotationsaufheizung als auch das Sättigungsverhalten bei hohen Oberflächentemperaturen gut zu erklären imstande ist : Da inelastisch gestreute und thermisch desorbierende Moleküle im wesentlichen durch ein vergleichbares Rotationsverhalten beschrieben werden können, wird in diesem Modell davon ausgegangen, daß sich die beobachtete Rotationstemperatur T_{rot} während des Fortfliegens der Moleküle von der Oberfläche einstellt. Während dieser Phase des Streuprozesses, die größenordnungsmäßig kürzer als eine Pico-sekunde ist, stellt sich ein thermisches Ungleichgewicht zwischen dem Bulk des

Kristalls und der *Oberfläche* selber ein, die ohne das streuende Molekül im thermischen Gleichgewicht miteinander stehen würden. Dieses Verhalten ist auf die unterschiedlichen Eigenschaften der kollektiven Bulk- und Oberflächenbewegung zurückzuführen [108]. Während dieser Phase des Ungleichgewichts wird im folgenden angenommen, daß das desorbierende Molekül mit dem unmittelbar benachbarten Teil der *Oberfläche* der Dicke a ein lokales Gleichgewicht bei der Temperatur T_{rot} , die unterschiedlich von der Bulktemperatur T_B ist, aufrecht erhalten kann. (Die Temperatur T_B entspricht der mit dem Thermopaar gemessenen Temperatur T_s .) Dieser Teil der *Oberfläche* ist "... eigentlich keine Fläche, sondern ein Bereich von mehreren Atomlagen Dicke, der seine eigene Struktur besitzt" [109]. Die Dicke a dieses Bereiches kann dadurch charakterisiert werden, daß der Abstand zwischen den Basalebene des Graphitkristalles in diesem Bereich, mit dem das Molekül hypothetisch ein thermisches Gleichgewicht aufrecht erhalten kann, kleiner ist als der typische Schichtabstand innerhalb des Bulkmaterials (siehe Bild 3.2). Darüber hinaus kann gezeigt werden, daß zwischen der letzten Schicht der *eigentlichen Oberfläche* und der ersten Schicht des *Bulkmaterials* im allgemeinen ein noch größerer Abstand besteht als im Bulk des Kristalles selber [109]. Aus diesem Grunde kann die Dicke a der hier wichtigen, obersten Atomlagen der *Oberfläche* klar als der Teil definiert werden, der durch die kleinsten Abstände zwischen den einzelnen Basalebene ausgezeichnet ist. Das Bulkmaterial, das als Wärmereservoir fungiert, versucht das lokale Ungleichgewicht zwischen T_{rot} und T_B durch Wärmeleitung wieder herzustellen. Das betrachtete Molekül hat nunmehr die Möglichkeit, Energie aufzunehmen oder wieder an den Bulk abzugeben. Wird die Zeit des Fortfluges, in der sich die endgültige Energieverteilung einstellt, mit τ bezeichnet, dann kann das Zeitverhalten der Rotationsenergie $E_{rot} = kT_{rot}$ durch folgende Ratengleichung beschrieben werden:

$$\frac{dE_{rot}}{dt} = -\frac{E_{rot}}{\tau} + j_T, \quad (6.1)$$

wobei j_T die thermische Energie pro Zeiteinheit ist, die durch eine effektive Fläche S auf das Molekül fließt. Die Fläche S hängt natürlich von der Orientierung des Moleküls zur *Oberfläche* ab; bezeichnet d die Länge des Mittelwertes der möglichen Projektionen der Molekülabbmessungen auf die *Oberfläche*, so ist $S = d^2$. Der Wärmefluß j_T auf das betrachtete Molekül muß dieser Kontaktfläche S und dem Temperaturunterschied $(T_B - T_{rot})$ direkt proportional und der Dicke a der insgesamt aufzuheizenden Schicht umgekehrt proportional

sein. Nimmt man als Proportionalitätsfaktor die thermische Wärmeleitfähigkeit κ , so ergibt sich für den Wärmefluß :

$$j_T = \kappa \cdot \frac{S \cdot (T_B - T_{rot})}{a} \quad (6.2)$$

Für ein lokales Gleichgewicht, d.h. für $\frac{dE_{rot}}{dt} = 0$, ergibt sich somit aus Gl. (6.1) zusammen mit Gl. (6.2) :

$$T_{rot} = \frac{\tau d^2 \kappa}{k a} \cdot (T_B - T_{rot}) \quad (6.3)$$

oder mit $\alpha = \frac{\tau d^2 \kappa}{k a}$

$$T_{rot} = T_B \cdot \frac{\alpha}{1 + \alpha} \quad (6.4)$$

In Gleichung (6.4) muß jedoch noch berücksichtigt werden, daß auch α hauptsächlich durch die Wärmeleitfähigkeit κ bedingt – auch seinerseits temperaturabhängig ist. In dem hier relevanten Temperaturbereich kann die Wärmeleitfähigkeit durch

$$\kappa \propto \frac{1}{T_B^{1+\epsilon}} \quad (6.5)$$

beschrieben werden, wobei der Wert von ϵ von der verwendeten Oberfläche abhängt ; d.h. im wesentlichen müssen zwei Fälle unterschieden werden: Für kristalline Dielektrika gilt $0 < \epsilon < 1$, während für metallische Oberflächen $-1 < \epsilon < 0$ gilt, wobei $\epsilon = 0$ für ideale kristalline Dielektrika und $\epsilon = -1$ für ideale Fermi-Metalle wird [110]. Mit $\lambda = \frac{k a}{\tau d^2}$ ergibt sich schließlich für die Rotationstemperatur in Abhängigkeit von der im Experiment mit dem Thermoelement gemessenen Bulktemperatur T_B :

$$T_{rot} = \frac{T_B}{1 + \lambda \cdot T_B^{1+\epsilon}} \quad (6.6)$$

Nimmt man als Illustrationsbeispiel die Streuung von NO-Molekülen von einem idealen Dielektrikum wie z.B. NaCl ($\epsilon = 0$) und setzt man $\lambda^{-1} = T_{sat}$, so ergibt sich für diesen Fall aus Gl. (6.6) :

$$T_{rot} = \frac{T_B}{1 + \frac{T_B}{T_{sat}}} \quad (6.7)$$

wobei sich unter der Annahme von realistischen, experimentellen Parametern für die Sättigungstemperatur T_{sat} größenordnungsmäßig ein Wert von 300 K ergibt; d.h. Gleichung (6.7) gibt nicht nur den experimentell beobachteten, systematischen Verlauf der Rotationstemperatur in Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur richtig wieder, sondern vermag darüber hinaus den gemessenen Sättigungswert zahlenmäßig recht gut vorherzusagen (siehe Bild 5.9).

Da in dem vorangegangenen Modell von der Annahme ausgegangen wurde, daß sich die Rotationstemperatur ausschließlich beim Verlassen der Oberfläche einstellt, beschreibt dieses Modell natürlich am besten den Fall der thermischen Desorption. Um den hier beobachteten, zwar schwachen, aber doch signifikanten, intramolekularen $T \rightarrow R$ Energieumsetzungsprozeß in dem thermodynamischen Modell qualitativ mitzuberücksichtigen, kann einfach ein zusätzlicher Summand der Form $\mu \cdot E_{kin}$ in Gleichung (6.1) eingeführt werden, was zu einer Erhöhung der Rotationstemperatur in Abhängigkeit von der kinetischen Eingangsenergie führt.

Wie schon oben erwähnt, konnte bei der Untersuchung des Translationsfreiheitsgrades in guter Übereinstimmung mit den theoretischen Vorhersagen von Kimman *et al.* gezeigt werden, daß die gemessenen Ausgangsgeschwindigkeiten nur eine sehr schwache Abhängigkeit vom Rotationszustand der inelastisch gestreuten Moleküle zeigten. Eine starke Abhängigkeit stellte sich hingegen bei der Geschwindigkeit der gestreuten NO-Moleküle von der Oberflächentemperatur, dem Einfalls- und dem Streuwinkel heraus. Alle in der vorliegenden Arbeit beobachteten Abhängigkeiten der Ausgangsgeschwindigkeit können mit Hilfe des klassischen *Hard-Cube* Modells qualitativ verstanden werden [103–105, 111] : Die Oberflächenatome werden im *Hard-Cube* Formalismus als unabhängig voneinander betrachtet und durch starre Würfel repräsentiert, die senkrecht zur Oberfläche mit einer Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung, die durch die Oberflächentemperatur bestimmt wird, oszillieren. Bei der Wechselwirkung zwischen dem streuenden Teilchen und der Oberfläche wird von einem einzigen impulsiven Stoß ausgegangen, wobei aufgrund der zur Oberfläche senkrechten Schwingungen angenommen wird, daß die tangentielle Geschwindigkeitskomponente des Moleküls während des Streuprozesses erhalten bleibt.

In Bild 6.1 sind die möglichen Impulsübertragungsprozesse zwischen einem inelastisch streuenden NO-Molekül und dem Gitter der Graphitoberfläche veranschaulicht. In dieser einfachen Darstellung ist es offensichtlich, daß ein Teilchen, das die Oberfläche unter einem kleineren Streuwinkel verläßt, einen größeren Impuls von den Oberflächenphononen aufnehmen kann als ein Molekül, das sich in einer mehr tangentialen Richtung von der Oberfläche entfernt. Dies stimmt gut mit unseren Beobachtungen in Bild 5.14 und Bild 5.15 überein : Je kleiner der Streuwinkel Θ_s wird, desto größer wird die Geschwindigkeit des inelastisch gestreuten Teilchens. Bei den langsamer einfallenden (d.h. $v_i = 750 \text{ ms}^{-1}$) NO-Molekülen

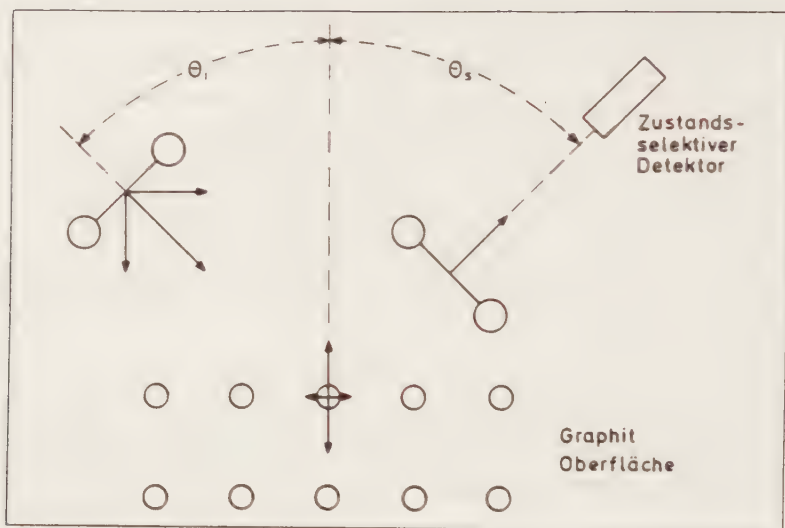


Abb. 6.1: Veranschaulichung des Impulsübertrages zwischen dem streuenden NO-Molekül und dem Gitter des Graphitkristalles.

kann dieser Effekt bei hoher Oberflächentemperatur so stark werden, daß die gestreuten Moleküle schneller werden als die einfallenden (siehe Bild 5.14). Wie aus einem Vergleich mit Bild 5.18, das die streuwinkelabhängige Geschwindigkeitsverteilung für eine kalte Graphitoberfläche zeigt, hervorgeht, ist dieser Effekt bei niedrigen Oberflächentemperaturen weniger ausgeprägt und die Ausgangsgeschwindigkeit verlangsamt sich erheblich. In der Darstellung von Bild 6.1 bedeutet dies, daß der eingezeichnete Impulsvektor, der dem Impuls entspricht, der maximal von den Oberflächenatomen an das Molekül abgegeben werden kann, mit abnehmender Oberflächentemperatur kürzer wird. Dieser Effekt, daß die Ausgangsgeschwindigkeit des inelastisch gestreuten Teilchens mit zunehmender Oberflächentemperatur anwächst, konnte ebenfalls gut während des Experiments beobachtet werden (siehe Bild 5.12). Das leichte Abflachen der gemessenen Geschwindigkeit bei sehr hohen Temperaturen kann möglicherweise dem beobachteten Fortdrehen der Streuereulenmaxima in Richtung der Oberflächennormalen zugeschrieben werden (vergleiche zum Beispiel Bild 5.1 und Bild 5.3). Für diese Erklärung spricht auch die in Bild 5.13 dargestellte Abhängigkeit der Translationstemperatur der diffus gestreuten Teilchen von der Oberflächentemperatur: Hier wird über den gesamten untersuchten Temperaturbereich eine Gerade beobachtet. Da die Extrapolation dieser Gerade näherungsweise durch den Ursprung

des Koordinatensystemes geht, liegt der Verdacht nahe, daß die diffus gestreuten Moleküle in spekulärer Richtung weitgehend ihre Information vom Eingangsstrahl verloren haben und ihr Streuverhalten im wesentlichen von der Oberfläche bestimmt wird. Dieser Sachverhalt spiegelt sich auch in den fast cosinusförmigen Winkelverteilungen der diffus gestreuten Teilchen wider (siehe Bild 5.1). Aus der Darstellung von Bild 6.1 ist auch die schon früher beobachtete Abnahme der Ausgangsgeschwindigkeit bei kleiner werdendem Einfallswinkel Θ_i und die Nicht-Erhaltung der Tangentialkomponente der Eingangsgeschwindigkeit – im Gegensatz zum Hard-Cube Modell – verständlich [47, 48]. Man kann also vereinfachend sagen, daß der *Geschwindigkeitsverlust* durch den Rückstoß in die Oberfläche und somit durch den Einfallswinkel Θ_i und die Eingangsgeschwindigkeit v_i bestimmt wird, während die *Geschwindigkeitszunahme* vom Impulsübertrag aus der Oberfläche und somit vom Streuwinkel Θ_s und der Oberflächentemperatur T_s festgelegt wird.

Die Folgerung, daß die gemessenen Winkelverteilungen der gestreuten Teilchen ebenfalls in erster Näherung unabhängig von ihren inneren molekularen Freiheitsgraden sind (vergleiche zum Beispiel Bild 5.1, Bild 5.2 und Bild 5.5), konnte auch durch massenspektroskopische Messungen mit Argon-Atomen, die etwa die gleiche Masse wie Stickstoffmonoxidmoleküle haben und zu fast identischen, räumlichen Streuverteilung führten, unterstützt werden [47].

Wie bei den Experimenten ohne die SFRL-Anregung gezeigt werden konnte, kann auch eine Vibrationsanregung der einfallenden $v = 0$ Moleküle durch die Wechselwirkung mit der Oberfläche erfolgen. Da diese $v = 1$ Moleküle im wesentlichen die gleichen Winkel- und Rotationsverteilungen zeigen wie diejenigen, die von der IR-Anregung durch den SFRL herrühren, und da schon bei der Diskussion der Überlebenswahrscheinlichkeit von einer Kopplung zwischen Oberflächenphononen und Vibrationsfreiheitsgrad ausgegangen werden mußte, liegt die Vermutung nahe, daß die Vibrationsenergie von den Oberflächenphononen zur Verfügung gestellt wird und daß sich die Winkel-, Rotations- und Translationsverteilungen unabhängig vom Anregungsprozeß einstellen.

Die in dieser Arbeit untersuchten und diskutierten Energieflußmechanismen sind zur besseren Illustration noch einmal in Bild 6.2 für eine willkürlich gewählte Oberflächentemperatur von 300 K zusammengefaßt worden.

Zusammenfassend kann man also für das hier untersuchte Streusystem folgern, daß das Verhalten des Rotations-, des Vibrations- und des Translationsfreiheits-

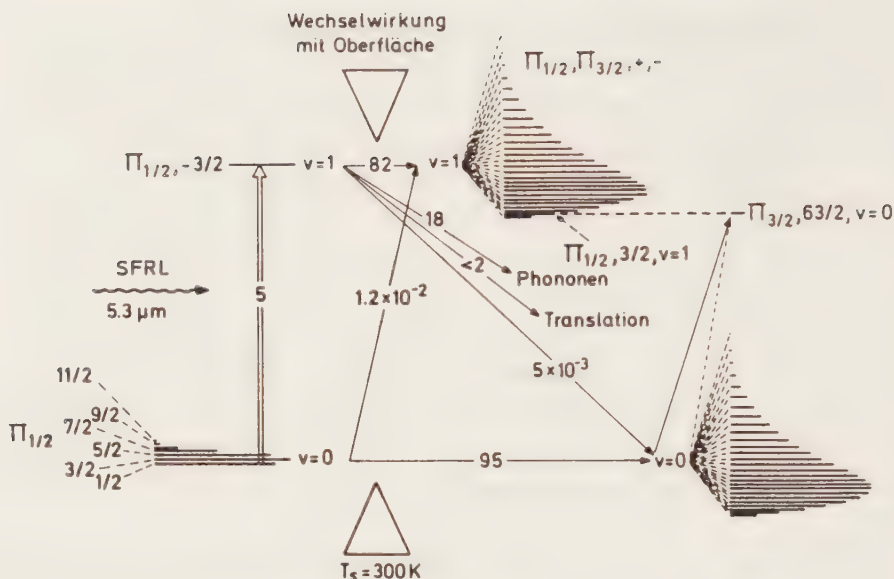


Abb. 6.2: Energiefluß-Diagramm für die Vibrationsenergie. Alle Zahlenangaben sind in Prozent und beziehen sich auf den Vibrationszustand, von dem der betrachtete Übergang ausgeht.

grades nur unter der Annahme einer Wechselwirkung mit den Phononen der Graphitoberfläche verstanden werden kann. Intramolekulare Energieumwandlungsprozesse zwischen den einzelnen Freiheitsgraden finden hingegen nur mit sehr kleiner Wahrscheinlichkeit statt. Man kann also in 1. Näherung von einer Entkopplung der Rotation, der Vibration und der Translation sprechen. In 2. Näherung konnten jedoch auch Umwandlungsprozesse sowohl von Translation in Rotation als auch von Vibration in Rotation nachgewiesen werden; diese Prozesse spielen jedoch bei der Streuung von NO-Molekülen an Graphit nur eine untergeordnete Rolle.

Für eine weitere Verallgemeinerung der physikalischen Aussagen wäre es von großem Interesse, die getroffenen Folgerungen an einem anderen Streusystem zu testen. Aus laserspektroskopischen Gründen wäre bei diesem Vorhaben zunächst ein Austausch der Oberfläche anstelle des Gases einfacher zu realisieren. Ein erfolgversprechender Kandidat wäre in diesem Zusammenhang eine Diamantoberfläche – besonders wegen ihrer im Vergleich zu Graphit veränderten Gitterstruktur und ihres diskreteren Phononenspektrums. Desweiteren wäre eine Un-

tersuchung – ähnlich zu der hier durchgeführten – mit schwingungsangeregten, aber nicht rotierenden, räumlich ausgerichteten, auf die Oberfläche treffenden Molekülen von großem Interesse, um die theoretischen Vorhersagen von Kleyn *et al.* [37] und Kimman *et al.* [106] zur Abhängigkeit der Rotationsanregung von der Orientierung des einfallenden Moleküls relativ zur Oberflächennormalen testen zu können.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] I. Langmuir, Trans. Faraday Soc. **17**, 621 and 672 (1922).
- [2] S. R. Morrison, *The Chemical Physics of Surfaces*, Plenum Press, New York, 328 (1978).
- [3] See, for example, F. O. Goodman and H. Y. Wachman, *Dynamics of Gas-Surface Scattering* (Academic Press, New York, 1976).
- [4] D. S. King and R. R. Cavanagh, J. Chem. Phys. **76**, 5634 (1982).
- [5] R. R. Lucchese and J. C. Tully, J. Chem. Phys. **80**, 3451 (1984).
- [6] R. B. Gerber, L. H. Beard and D. J. Kouri, J. Chem. Phys. **74**, 4709 (1981).
- [7] A. O. Bawagan, L. H. Beard, R. B. Gerber, and D. J. Kouri, Chem. Phys. Lett. **84**, 339 (1981).
- [8] J. Segner, H. Robota, W. Vielhaber, G. Ertl, F. Frenkel, J. Häger, W. Krieger, and H. Walther, Surf. Sci. **131**, 273 (1983).
- [9] W. L. Guthrie, T.-H. Lin, S. T. Ceyer, and G. A. Somorjai, J. Chem. Phys. **76**, 6398 (1982).
- [10] F. Frenkel, J. Häger, W. Krieger, H. Walther, G. Ertl, J. Segner, and W. Vielhaber, Chem. Phys. Lett. **90**, 225 (1982).
- [11] R. J. Hamers, P. L. Houston, and R. P. Merrill, J. Chem. Phys. **83**, 6045 (1985).
- [12] J. E. Hurst, C. A. Becker, J. P. Cowin, K. C. Janda, L. Wharton, and D. J. Auerbach, Phys. Rev. Lett. **43**, 1175 (1979).
- [13] R. B. Doak and J. P. Toennies, Surf. Sci. **117**, 1 (1982).
- [14] R. G. Rowe and G. Ehrlich, J. Chem. Phys. **63**, 4648 (1975).
- [15] W. Allision and B. Feuerbacher, Phys. Rev. Lett. **45**, 2040 (1980).
- [16] G. Brusdeylins and J. P. Toennies, Surf. Sci. **126**, 647 (1983).
- [17] J. P. Cowin, Chien-Fan Yu, S. J. Sibener, and L. Wharton, J. Chem. Phys. **79**, 3537 (1983).

- [18] H. Asada, Japan. J. Appl. Phys. **19**, 2055 (1980).
- [19] H. Asada, Japan. J. Appl. Phys. **20**, 527 (1981).
- [20] H. Asada and T. Matsui, Japan. J. Appl. Phys. **21**, 259 (1982).
- [21] H. Asada, Surf. Sci. **105**, 570 (1981).
- [22] H. Asada, Surf. Sci. **110**, 270 (1981).
- [23] H. Saltsburg, J. N. Smith, and R. L. Palmer in *The Structure and Chemistry of Solid Surfaces*, ch. 42, Ed. G. A. Somorjai, Wiley, New York (1969).
- [24] D. J. Auerbach, C. A. Becker, J. P. Cowin, and L. Wharton, Appl. Phys. **14**, 141 (1977).
- [25] C. W. Muhlhausen, J. A. Serri, J. C. Tully, G. E. Becker, and M. J. Cardillo, Israel. J. Chem. **22**, 315 (1982).
- [26] K. C. Janda, J. E. Hurst, J. P. Cowin, L. Wharton, and D. J. Auerbach, Surf. Sci. **130**, 395 (1983).
- [27] V. Ramesh and D. J. Marsden, Vacuum **24**, 291 (1974).
- [28] F. Frenkel, J. Hager, W. Krieger, H. Walther, C. T. Campbell, G. Ertl, H. Kuipers, and J. Segner, Phys. Rev. Lett. **46**, 152 (1981).
- [29] G. M. McClelland, G. D. Kubiak, H. G. Rennagel, and R. N. Zare, Phys. Rev. Lett. **46**, 831 (1981).
- [30] R. R. Cavanagh and D. S. King, Phys. Rev. Lett. **47**, 1829 (1981).
- [31] D. Ettinger, K. Honma, M. Keil, and J. C. Polanyi, Chem. Phys. Lett. **87**, 413 (1982).
- [32] J. W. Hepburn, F. J. Northrup, G. L. Ogram, J. C. Polanyi, and J. M. Williamson, Chem. Phys. Lett. **85**, 127 (1982).
- [33] J. B. Cross and J. B. Lurie, Chem. Phys. Lett. **100**, 174 (1983).
- [34] D. A. Mantell, S. B. Ryali, G. L. Haller, and J. B. Fenn, J. Chem. Phys. **78**, 4250 (1983).
- [35] J. S. Hayden and G. J. Diebold, J. Chem. Phys. **77**, 4767 (1982).

- [36] B. D. Kay and T. D. Raymond, Chem. Phys. Lett. **130**, 79 (1986).
- [37] A. W. Kleyn, A. C. Luntz, and D. J. Auerbach, Phys. Rev. Lett. **47**, 1169 (1981).
- [38] A. W. Kleyn, A. C. Luntz, and D. J. Auerbach, Surf. Sci. **117**, 33 (1982).
- [39] G. D. Kubiak, J. E. Hurst, Jr., H. G. Rennagel, G. M. McClelland, and R. N. Zare, J. Chem. Phys. **79**, 5163 (1983).
- [40] W. Schepper, U. Ross, and D. Beck, Z. Phys. A **290**, 131 (1979).
- [41] K. Bergmann, U. Hefter, and J. Witt, J. Chem. Phys. **72**, 4777 (1980).
- [42] L. D. Thomas, in: *Rotational Energy Surfaces and Dynamic Calculations*, Ed. D. G. Truhlar, Plenum, New York, 737 (1981).
- [43] A. C. Luntz, A. W. Kleyn, and D. J. Auerbach, Phys. Rev. B **25**, 4273 (1982).
- [44] J. A. Barker and D. J. Auerbach, Surf. Sci. Rep. **4**, 1 (1985).
- [45] H. Zacharias, M. M. T. Loy, and P. A. Roland, Phys. Rev. Lett. **49**, 1790 (1982).
- [46] J. Misewich, H. Zacharias, and M. M. T. Loy, Phys. Rev. Lett. **55**, 1919 (1985).
- [47] J. Häger, Y. R. Shen, and H. Walther, Phys. Rev. A **31**, 1962 (1985).
- [48] J. Häger and H. Walther, J. Vac. Sci. Technol. B **3**, 1490 (1985).
- [49] A. Mödl, T. Gritsch, F. Budde, T. J. Chuang, and G. Ertl, Phys. Rev. Lett. **57**, 384 (1986).
- [50] T. Brunner, R. Brako, and W. Brenig, *submitted for publication*.
- [51] J. Kimman, C. T. Rettner, D. J. Auerbach, J. A. Barker, and J. C. Tully, paper presented at the 5th Workshop on Interactions of Molecular Beams and Surfaces, Amsterdam (1986).
- [52] D. Burgess, Jr., D. A. Mantell, R. R. Cavanagh, and D. S. King, J. Chem. Phys. **85**, 3123 (1986).
- [53] B. N. J. Persson and M. Persson, Surf. Sci. **97**, 609 (1980).

- [54] C. T. Rettner, F. Fabre, J. Kimman, D. J. Auerbach, Phys. Rev. Lett. **55**, 1904 (1985).
- [55] M. Asscher, W. L. Guthrie, T.-H. Lin, and G. A. Somorjai, Phys. Rev. Lett. **49**, 76 (1982).
- [56] M. Asscher, W. L. Guthrie, T.-H. Lin, and G. A. Somorjai, J. Chem. Phys. **78**, 6992 (1983).
- [57] D. A. Mantell, Y.-F. Maa, S. B. Ryali, G. L. Haller and J. B. Fenn, J. Chem. Phys. **78**, 6338 (1983).
- [58] J. Misewich, C. N. Plum, G. Blyholder, P. L. Houston, and R. P. Merrill, J. Chem. Phys. **78**, 4245 (1983).
- [59] J. Misewich, P. L. Houston and R. P. Merrill, J. Chem. Phys. **82**, 1577 (1985).
- [60] J. Misewich, H. Zacharias, and M. M. T. Loy, J. Vac. Sci. Technol. **B 3**, 1474 (1985).
- [61] G. Binnig, H. Fuchs, Ch. Gerber, H. Rohrer, E. Stoll, and E. Tosatti, Europhys. Lett. **1**, 31 (1986).
- [62] L. Arnold, W. Krieger, and H. Walther, private communication (1986).
- [63] D. Golomb, R. E. Good, and R. F. Brown, J. Chem. Phys. **52**, 1545 (1970).
- [64] P. L. Walker, L. Austin, and J. Tutjin in *Chemistry and Physics of Carbon*, vol.I, Ed. P. L. Walker, Marcel Dekker, New York, 327 (1965).
- [65] T. W. Hänsch, Appl. Optics **11**, 895 (1972).
- [66] N. Bloembergen, *Nonlinear Optics*, Benjamin, New York (1965).
- [67] Y.-R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics*, Wiley, New York (1984).
- [68] I. Melngailis and A. Mooradian in *Laser Applications to Optics and Spectroscopy*, Physics of Quantum Electronics, vol.II, Ed. S. F. Jacobs, M. Sargent III, J. F. Scott, and M. O. Scully, Addison-Wesley, London, **1** (1975).

- [69] E. D. Hinkley, K. W. Nill, and F. A. Blum in *Laser Spectroscopy of Atoms and Molecules*, Topics in Applied Physics, vol.II, Ed. H. Walther, Springer, Berlin, 125 (1976).
- [70] K. J. Ebeling, *Laser und Optoelektronik* **3**, 176 (1984).
- [71] A. S. Sudbø and M. M. T. Loy, *Chem. Phys. Lett.* **82**, 135 (1981).
- [72] A. S. Sudbø and M. M. T. Loy, *J. Chem. Phys.* **76**, 3646 (1982).
- [73] J. Håger, W. Hinz, H. Walther, and G. Strey, *Appl. Phys.* **9**, 35 (1976).
- [74] S. D. Smith, *High Resolution Infra-red Spectroscopy: The Spin-Flip Raman Laser*, Proc. Symp. on Very High Resolution Spectroscopy, Royal Society, London (1974).
- [75] R. J. Butcher, R. B. Dennis, and S. D. Smith, *Proc. R. Soc. Lond. A.* **344**, 541 (1975).
- [76] C. K. N. Patel, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 649 (1972).
- [77] P. A. Wolff, *Phys. Rev. Lett.* **16**, 225 (1966).
- [78] Y. Yafet, *Phys. Rev.* **152**, 858 (1966).
- [79] C. R. Pidgeon and R. N. Brown, *Phys. Rev.* **146**, 575 (1966).
- [80] B. S. Wherrett and P. G. Harper, *Phys. Rev.* **183**, 692 (1969).
- [81] R. E. Slusher, C. K. N. Patel, and P. A. Fleury, *Phys. Rev. Lett.* **18**, 77 (1967).
- [82] C. K. N. Patel and E. D. Shaw, *Phys. Rev. Lett.* **24**, 451 (1970).
- [83] C. K. N. Patel, *Appl. Phys. Lett.* **18**, 274 (1971).
- [84] E. D. Shaw and C. K. N. Patel, *Appl. Phys. Lett.* **18**, 215 (1971).
- [85] P. A. M. Dirac, *The Principles of Quantum Mechanics*, 4th Edition, Oxford University Press, Oxford, 248 (1978).
- [86] Y.-R. Shen, N. Bloembergen, *Phys. Rev. A* **137**, 1786 (1965).
- [87] Y.-R. Shen, in: *Nonlinear Infra-red Generation*, Ed. Y.-R. Shen, Springer, Berlin, 8 (1977).

- [88] R. B. Dennis, C. R. Pidgeon, S. D. Smith, B. S. Wherret, and B. A. Wood, *Proc. Roy. Soc. Lond. A* **331**, 203 (1972).
- [89] M. J. Colles, R. B. Dennis, J. W. Smith, and J. S. Webb, *Opt. Commun.* **10**, 145 (1974).
- [90] V. S. Letokhov, V. I. Mishin, and A. A. Puretzky, *Prog. Quant. Electr.* **5**, Pergamon Press, London, 139 (1977).
- [91] R. A. Larsen, S. K. Neoh, and D. R. Herschbach, *Rev. Sci. Instrum.* **45**, 1511 (1974).
- [92] R. N. Zare, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **86**, 422 (1982).
- [93] R. E. Drullinger and R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* **51**, 5532 (1969).
- [94] R. E. Drullinger and R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* **59**, 4225 (1973).
- [95] J. D. Lambert, *Vibrational and Rotational Relaxation in Gases*, Clarendon, Oxford (1977).
- [96] J. Frenkel, *Z. Phys.* **26**, 117 (1924).
- [97] M. P. Casassa, E. J. Heilweil, J. C. Stephenson, and R. R. Cavanagh, *J. Chem. Phys.* **84**, 2361 (1986).
- [98] J. A. Barker, A. W. Kleyn, and D. J. Auerbach, *Chem. Phys. Lett.* **97**, 9 (1983).
- [99] H. Voges and R. Schinke, *Chem. Phys. Lett.* **95**, 221 (1983).
- [100] J. E. Hurst, G. D. Kubiak, and R. N. Zare, *Chem. Phys. Lett.* **93**, 235 (1982).
- [101] W. Brenig, H. Kasai, and H. Müller, *Surf. Sci.* **161**, 608 (1985).
- [102] V. Garibaldi, A. C. Levi, R. Spadacini, and G. E. Tommei, *Surf. Sci.* **55**, 40 (1976).
- [103] W. L. Nichols and J. H. Weare, *J. Chem. Phys.* **62**, 3754 (1975).
- [104] W. L. Nichols and J. H. Weare, *J. Chem. Phys.* **66**, 1075 (1977).
- [105] J. D. Doll, *J. Chem. Phys.* **59**, 1038 (1973).

- [106] J. Kimman, C. T. Rettner, D. J. Auerbach, J. A. Barker, and J. C. Tully, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 2053 (1986).
- [107] H. Vach, J. Häger, B. Simon, C. Flytzanis, and H. Walther, in *Beam-Solid Interactions and Phase Transformation*, ed. by H. Kurz, G. L. Olson, and J. M. Poate, Materials Research Society, Pittsburgh, 25 (1986).
- [108] R. F. Wallis, *Progr. Surf. Sci.* **4**, Ed. S. G. Davinson, 233 (1973).
- [109] K. Müller, *Phys. Bl.* **42**, 69 (1986).
- [110] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Holt-Saunders, Tokio, chp. 25 (1981).
- [111] R. M. Logan and R. E. Stickney, *J. Chem. Phys.* **44**, 195 (1966).

Danksagungen

An erster Stelle bin ich Herrn Prof. Dr. H. Walther, der nicht nur das Thema der vorliegenden Abhandlung vorgeschlagen hatte, sondern auch die Durchführung der Arbeit zu jeder Zeit in mancherlei Hinsicht persönlich unterstützt hat, zu großem Dank verpflichtet.

Für seine stets kritische Betreuung und die zahllosen, klärenden Diskussionen möchte ich sehr Herrn Dr. J. Häger an dieser Stelle danken.

Desweiteren danke ich Herrn Prof. Dr. C. Flytzanis, der während seines Gastaufenthaltes am Max-Planck-Institut für Quantenoptik durch sein Engagement viel zu einem besseren Verständnis der vorliegenden Messungen beigetragen hat.

Meinen besonderen Dank möchte ich Herrn C. Geisreiter, Herrn A. Horn und Herrn G. Baiker für ihre tatkräftige Hilfe und Beratung bei allen praktischen Problemen, die während der Ausführung der vorliegenden Experimente auftauchten, aussprechen.

Für ihre schnelle und professionelle, technische Hilfeleistung möchte ich der Institutswerkstatt unter der Leitung von Herrn K. Därndl und Herrn L. Ertl danken.

Weiter danke ich auch sehr Frau J. Pfister für die sorgfältige und schnelle Anfertigung aller Tintezeichnungen.

Allen Mitarbeitern des Max-Planck-Instituts für Quantenoptik möchte ich ebenfalls an dieser Stelle für das gute Arbeitsklima danken.

Nicht zuletzt gilt mein herzlicher Dank meiner Verlobten C. Lesage für die unermessbare, moralische und praktische Hilfe in allen Phasen dieser Arbeit.

Allen Genannten gilt mein aufrichtiger Dank.

Lebenslauf

Geburtsdatum	14. September 1956
Geburtsort	Wuppertal-1
Staatsangehörigkeit	Deutsch
Familienstand	ledig
1963-1967	Volksschule, Wuppertal
1967-1976	Carl-Duisberg-Gymnasium, Wuppertal Abschluß: Abitur
1976-1978	Grundstudium der Physik, Ruhr-Universität-Bochum, Abschluß: Vordiplom
1978-1979	Hauptstudium der Physik, Ruhr-Universität-Bochum
1979-1981	Stipendium der deutsch-amerikanischen Fulbright-Kommission in Bonn
1979-1982	Hauptstudium der Physik, Department of Physics, University of Arizona, Tucson, U.S.A., Abschluß: Master of Sciences
1981-1983	Teaching Assistant, Department of Physics, University of Arizona, Tucson, U.S.A.,
1982-1983	Hauptstudium der Optik, Optical Sciences Center, University of Arizona, Tucson, U.S.A., Abschluß: Master of Sciences
1983	Research Assistant, Optical Sciences Center, University of Arizona, Tucson, U.S.A.
ab 1983	Promotion am Max-Planck-Institut für Quantenoptik Garching bei München

